DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE

UNIVERSITÉ LAVAL

QUÉBEC, QUÉ., CANADA, G1K 7P4

Préparation de nouveaux catalyseurs à base de métaux supportés sur ZSM5 pour la désoxygénation des composés organiques

Rapport final
1984-1986

S. KALIAGUINE

Projet conduit sous les auspices du
Centre Canadien de la Technologie des Minéraux
et de l'Energie (CANMET),
Energie, Mines et Ressources, Canada

Numéro de dossier (MAS): 24ST.23440-4-9144
Numéro de série du contrat: 1ST84-00206
Numéro du projet (CANMET): 23440-4-9144
Délégué scientifique de CANMET: Dr J. Monnier

Département de Génie chimique
Université Laval, Québec

MICROMEDIA

252 pp

Avril 1986

SOMMAIRE

Introduction 3

Chapitre I Préparation des catalyseurs 9

Chapitre II Caractérisation des catalyseurs 60

Chapitre III Essais catalytiques 136

Conclusion 228

Bibliographie 239

ABSTRACT

The objectives of the work reported in the present text are to develop techniques of preparation and characterization for bifunctional catalysts Metal/ZSM-5, and to perform catalytic tests in order to compare deoxygenation activities. The thrust was on the development of a catalyst suitable for deoxygenation of organic oxygenates in situations where hydrogen is in scarce supply and CO rich gases are to be used as reducing agent.

Three methods have been tested for the catalyst preparation using in each case an organometallic compound as the source of metal and a post synthesis introduction of this compound in the pore lattice of the zeolite. 154 catalysts have been prepared including monometallic systems Fe/ZSM-5, Ru/ZSM-5, Pd/ZSM-5 and Rh/ZSM-5 as well as some bimetallic preparations: Fe + Pd/ZSM-5, Ru + Pd/ZSM-5, Co + Mo/ZSM-5, Fe + Rh/ZSM-5, Ru + Rh/ZSM-5. In addition some unplaned preparations of Mo/ZSM-5 and Co/ZSM-5 have been made.

These three preparation techniques were respectively:

1) The solvent reflux method
2) The calcination of a dried mixture organometallic compound-zeolite.
3) The gas phase adsorption of the organometallic compound on the support.

The techniques developped for the characterization of the catalysts encompassed:

1) Proton induced X and γ rays emission (PIXGE) which was mostly found appropriate for the elemental analysis of the zeolitic support.
2) Atomic absorption

3) X ray-fluorescence, these two techniques been alternatively used for the determination of metal loadings.

4) X ray diffraction used for the identification of the zeolite ZSM-5 and the mesure of its crystallinity, as well as for the identification of supported oxidic phases and the determination of their dispersion through the mesure of line broading.

5) Infrared spectroscopy of adsorbed pyridine. The quantitative treatment of these data allow to calculate the percent of Bronsted acid sites exchanged with metallic cations as the metal is introduced.

6) Photoelectrons spectroscopy (ESCA), used both for characterization of the oxidation state of the metals and for quantitative determination of their dispersion.

The catalytic tests included:

1) Methanol conversion (MTG) over the support and the supported metal catalysts allowing to detect the changes in acidity of the support due to cationic exchange.

2) Fischer Tropsch tests performed in CO rich conditions at temperatures up to 400^{o}C. These tests aim at investigating both the water gas shift activity and the hydrocarbon synthesis at the temperature optimal for MTG reaction on the acidic support.

3) Reaction of methanol with carbon monoxide a model system for deoxygenation. This process combines MTG reaction (which produces water) with water gas shift reaction (which reforms hydrogen) and special attention is given to the hydrogen balance.

The main conclusions of the study are as follows.

1) The solvent reflux method is not suitable for the preparation of Fe/ZSM-5 catalyst using ferrocene like compounds.

2) The other two preparation methods tested allow to produce catalysts, several characteristics of which can be controlled by changing the nature of the ligands in the organometallic compound and to a lesser extent the preparation conditions.

   The characteristics so controlled are the extent of cationic exchange, the proportion of the metal segregated at the external surface of the support, the dispersion of the oxide both on the external surface and in the pore lattice of the zeolite.

3) The MTG tests have shown that the only role of iron in Fe/ZSM-5 is to decrease the number of Bronsted acid sites by exchange with Fe^{2+} ions. The supported oxides of ruthenium and palladium both have an additional effect, namely to favor methanol decomposition and specially in the case of palladium, the hydrogenation (using the H_2 produced by this decomposition) of small olefins.

4) The Fischer Tropsch tests have shown that Fe/ZSM-5 is a good WGS catalyst at 400°C and that at this temperature it is also performing hydrocarbon synthesis. Methane formation is observed to be very much structure sensitive, being specially important when the dispersion of external iron is high.

   Ru/ZSM-5 and Pd/ZSM-5 are both poor WGS catalysts in these conditions. Ru/ZSM-5 however seems to be quite active in hydrocarbon synthesis whereas Pd/ZSM-5 is almost inactive.

5) The CH_3OH + CO tests have revealed that Fe/ZSM-5 catalysts allow the simultaneous conversion of methanol to hydrocarbons and water gas shift reaction. The WGS activity is correlated to the concentration of exchanged Fe^{2+}. Ru/ZSM-5, Pd/ZSM5 and Rh/ZSM-5 all show only small activities for WGS in the required conditions. When Fe is the only metal present however hydrogen produced by WGS reaction stays as molecular hydrogen and is not further reacted to produce additional hydrocarbons. To produce such a reuse of hydrogen a second metal has to be present and this has been demonstrated with a mixed catalyst Fe + Pd/ZSM5 prepared by the calcination method. In these conditions the molecular hydrogen must be dissociated on Pd and the atomic hydrogen transported by spillover to the Fischer-Tropsch active centers thus promoting the Fischer-Tropsch synthesis on iron.

INTRODUCTION

La désoxygénation des composés organiques est un procédé d'une importance économique potentielle considérable. Elle devrait en effet permettre dans l'avenir de convertir en mélanges d'hydrocarbures les mélanges très oxygénés obtenus par les différents procédés de liquéfaction de la biomasse. L'association d'un procédé de liquéfaction de la biomasse avec un procédé de désoxygénation revient donc à reproduire dans des conditions contrôlées le processus géochimique de maturation de la matière organique conduisant à la synthèse naturelle des bruts pétroliers. C'est d'ailleurs pour cette raison que la désoxygénation s'avèrera également nécessaire dans le domaine du raffinage au fur et à mesure que l'industrie pétrolière devra traiter des bruts de qualité moindre, contenant de plus en plus d'oxygénés.

Les zéolithes et de manière générale les catalyseurs solides acides permettent une certaine forme de désoxygénation, la déshydratation. Cela est parfaitement illustré par le procédé "Methanol to gasoline" (MTG) de la compagnie Mobil au cours duquel une alimentation de méthanol est convertie en un mélange d'hydrocarbures dont la taille ne dépasse pas C_{10} de sorte que la fraction liquide de ces produits est directement une essence à indice d'octane assez élevé. La zéolithe ZSM-5 employée dans ce procédé présente deux avantages techniques considérables: une sélectivité de forme qui limite la taille des produits et une résistance remarquable à la cokéfaction. Cette dernière est due à ce que la grande majorité des sites acides, située à l'intérieur des

pores de la zéolithe ZSM-5 se trouve dans un environnement tel que les précurseurs de coke qui se forment sur les sites acides habituels (ce qui amène leur désactivation rapide) ne peuvent se former sur les sites de la ZSM-5 en raison de contraintes stériques.

Pour les applications dans le domaine de la biomasse, le procédé simple qui consiste à contacter l'alimentation avec la zéolithe ZSM-5 présente cependant un inconvénient concernant le bilan d'hydrogène. En effet lorsque la désoxygénation se fait par déshydratation, deux des atomes de l'hydrogène élémentaire présent dans le composé initial doivent être éliminés avec chaque atome d'oxygène. Ceci impose nécessairement une limite au rendement en hydrocarbures car dans la majorité des cas l'hydrogène est le réactif limitant.

Le travail présenté ici consiste à rechercher des catalyseurs susceptibles de mieux utiliser l'hydrogène tout en conservant les avantages de la ZSM-5 mentionnés précédemment. A cette fin on propose de coupler à la zéolithe ZSM-5 une fonction catalytique de la réaction du gaz à l'eau (RGE) active à une température voisine de 400°C qui correspond à l'optimum de température pour la fonction MTG.

De cette façon, en travaillant en atmosphère de monoxyde de carbone, on devrait observer la conversion de l'eau produite par déshydratation par la réaction:

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

libérant donc l'hydrogène sous forme moléculaire. Comme les fonctions RGE actives à ces températures sont également des fonctions Fischer-Tropsch,

il n'est pas impossible à priori que l'hydrogène ainsi libéré soit utilisé pour l'hydrogénation du CO générant ainsi un supplément d'hydrocarbures.

Dans ce travail on se propose donc d'étudier des catalyseurs Fe/ZSM-5 et Ru/ZSM-5 qui répondent aux exigences exprimées ci-dessus et également des catalyseurs Pd/ZSM-5 et Rh/ZSM-5 qui au lieu de synthèse Fischer-Tropsch sont connus pour leurs propriétés de synthèse d'oxygénés à partir de CO et H_2, donc de récupération d'hydrogène et de réutilisation sur la zéolithe.

Un objectif secondaire du présent travail réside dans la mise au point de méthodes de préparation des dépôts d'oxydes sur la ZSM-5 utilisant des composés organométalliques tels que le ferrocène dans le cas du fer. Ces méthodes sont décrites en détails au chapitre 1 et surtout les dépôts obtenus sont caractérisés par une variété de méthodes analytiques décrites au chapitre 2. Ces méthodes comportent l'analyse élémentaire par PIXGE, par absorption atomique et par fluorescence-X, la diffraction des rayons-X, l'analyse infra-rouge de pyridine adsorbée et la spectroscopie des photoélectrons (ESCA). Dans ce dernier cas, en plus de l'exploitation des données relatives aux énergies de liaison, un effort a été fait pour développer des méthodes quantitatives applicables à l'exploitation des données de rapports d'intensités de raies relatives au dépôt et au support.

Enfin dans le chapitre 3 on présente les résultats d'essais catalytiques effectués pour trois types de réactions: la conversion du méthanol en essence qui permet de juger de la façon dont le dépôt a affecté les propriétés acides de la zéolithe, la conversion Fischer-Tropsch et la réaction du méthanol avec le CO qui sert de réaction modèle pour les réactions de désoxygénation en présence de CO.

Les résultats présentés dans ce rapport sont le fruit du travail de plusieurs personnes. M. Gilles Lemay a principalement été responsable de la synthèse des catalyseurs et d'une partie de leur caractérisation. Le Dr Alain Adnot, responsable des laboratoires du GRAPS a effectué tout le travail d'analyse par ESCA. Madame Shamsun Nahar-Ahmed a mis au point la technique de l'analyse infra-rouge de pyridine adsorbée suite au stage qu'elle a effectué au "Pittsburgh Energy Technology Centre" dans le cadre de ce projet. M. Arnaud Mahay a procédé aux essais catalytiques avec les catalyseurs Fe/ZSM-5, Ru/ZSM-5 et Pd/ZSM-5 et il a effectué la synthèse et l'analyse de ses résultats dans une thèse de doctorat déposée à l'Ecole des gradués de l'Université Laval en avril 1986. M. François Simard travaille actuellement à des essais catalytiques avec des catalyseurs Fe + Pd/ZSM-5 et Rh/ZSM-5. Les résultats seront consignés dans une thèse de maîtrise qui sera vraisemblablement déposée en décembre 1986.

La bibliographie suivante sera déposée auprès de l'autorité scientifique de CANMET pour ce projet, le Dr Jacques Monnier. Elle pourra être considérée comme une suite d'annexes au présent rapport et elle sera mise à jour au fur et à mesure.

1/ A. Mahay, F. Simard, G. Lemay, A. Adnot, S. Nahar and S. Kaliaguine, "New Deoxygenation catalysts supported on H-ZSM-5". Proceedings, CANMET contractor's meeting, Toronto, Nov. 1985.

2/ G. Lemay, S. Kaliaguine, A. Adnot, S. Nahar, D. Cozak and J. Monnier, "Synthesis of some ring-substituted ruthenocenes and their use in the preparation of Ru/ZSM-5 catalysts". Accepted for publication, Can. J. Chem.

3/ A. Mahay, G. Lemay, A. Adnot, I.M. Szöghy and S. Kaliaguine, "Deoxygenation of methanol with carbon monoxyde over Fe/ZSM-5 catalysts". Submitted, J. Catalysis.

4/ S. Kaliaguine, A. Adnot and G. Lemay, "A model for the quantitative analysis of ESCA intensity ratios for supported catalysts with partial segregation". Sera soumis sous peu.

5/ J.M. Szöghy, A. Mahay, S. Kaliaguine, "Elemental analysis of zeolites by PIXGE". Zeolites 6, 39 (1986).

6/ A. Mahay, "Développement de catalyseurs de type métal/H-ZSM-5 pour la valorisation des produits obtenus du bois par pyrolyse ou gazéification". Thèse de doctorat, Université Laval, 1986.

Textes en préparation

7/ A. Mahay, G. Lemay, A. Adnot, J. Monnier and S. Kaliaguine, "Deoxygenation of methanol with carbon monoxyde. comparison of Fe/ZSM-5, Pd/ZSM-5 and Ru/ZSM-5".

8/ F. Simard, "Désoxygénation sur les catalyseurs Fe + Pd/ZSM-5 et Rh/ZSM-5". Thèse de maîtrise, Université Laval, décembre 1986.

CHAPITRE I

PREPARATION DES CATALYSEURS

1. Préparation et caractérisation des zéolithes ZSM-5 10

   1.1 Description de la méthode de synthèse 10

   1.2 Caractérisation des zéolithes 14

2. Synthèse des catalyseurs 20

   2.1 Synthèses, purification et analyse des organo-métalliques 21

   2.2 Préparation et caractérisation des dépôts 31

1. Préparation et caractérisation des zéolithes ZSM-5

Le but des synthèses mentionnées dans ce chapitre est essentiellement la préparation des zéolithes ZSM-5 employées comme supports des catalyseurs répertoriés au sous chapitre suivant. Cependant dans le courant de ces travaux, nous avons également tenté de préparer des zéolithes de type ZSM-5 dans lesquelles l'aluminium serait partiellement ou totalement substitué par du fer. Dans ce but les procédures opératoires pour la synthèse de la zéolithe ZSM-5 décrites ci-dessous ont été répétées au cours d'essais où le sulfate d'aluminium a été remplacé par du sulfate de fer ou dans certains cas par du ferrocène.

La composition des zéolithes peut être formulée de la façon suivante:

1) pour la forme dite précurseur:

$(Na^+ , TPA^+) - (AlO_2) (SiO_2)_n, \alpha H_2O$;

2) pour la forme dite active ou acide:

$H(AlO_2) (SiO_2)_n, \alpha H_2O$.

1.1 Description de la méthode de synthèse

La méthode utilisée dans notre laboratoire pour la synthèse des zéolithes ZSM5 a été mise au point par Z. Gabelica et al. [1], et désignée comme la méthode B'.

Le milieu de réaction a la composition molaire typique suivante:

SiO_2	Na_2O	Al_2O_3	H_2SO_4	TPABr	NaCl	H_2O
96.5	28.8	x	17.3	8.9	47.1	1,888

Selon le rapport molaire Si/Al désiré pour le produit final, la quantité x d'Al_2O_3 est choisie grâce à une courbe de calibration $(Si/Al)_{pdt}$, en fonction de $(Si/Al)_{react.}$ établie dans notre laboratoire pour la méthode B'.

A - Réactifs utilisés

La source de silice (SiO_2) est constituée par du silicate de sodium, communément appelé "Waterglass" fourni par la compagnie Lawrason, de Québec, sous le nom de "silicate soda" brand Q. Sa composition pondérale déterminée par adsorption atomique est de:

28.9% SiO_2, 7.1% Na_2O, 64% H_2O .

- la source d'aluminium est du sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O de la compagnie Anachemia.
- la base organique: le bromure de tetrapropylammonium (TPABr) de pureté 98% provient de la compagnie Aldrich.
- le chlorure de sodium (NaCl), réactif ACS provient de la compagnie Anachemia.
- l'acide sulfurique (H_2SO_4) de pureté 95-98%, réactif ACS est de la compangie Fischer.
- le ferrocene provient de Strem Chemicals, Inc. (numéro de lot: 1496 4-S)
- le sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3^nH_2O$ contenant 78.5% de $Fe_2(SO_4)_3$

B - Préparation du gel alumino-silicique

La procédure suivie comporte les étapes suivantes:

pour une base de 100 g de silicate de Na:

1) préparation d'une solution A (basique) de 100 g de silicate de Na dans 50 ml d'eau;
2) préparation d'une solution acide B en mélangeant dans l'ordre suivant, $Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O (quantité variable calculable à partir des résultats du tableau 1), 50 ml H_2O, 8.5 g de H_2SO_4 (on laisse refroidir) et 12 g de TPABr;
3) préparation d'une solution C de NaCl dans 50 ml H_2O;
4) on verse lentement et simultanément les deux solutions A et B dans la solution C tout en agitant suffisamment pour homogénéiser et tout en maintenant le pH entre les valeurs 2 et 4.

On procède ainsi jusqu'à épuisement de la solution acide B. A ce moment, à peu près la moitié de la solution A a été utilisée;

5) on laisse réagir pendant environ 2 heures sous agitation;
6) on verse ensuite lentement le reste de la solution A, le pH s'élevant alors jusqu'à une valeur comprise entre 9 et 10;
7) une fois la solution A épuisée, on laisse réagir pendant deux heures;

8) on verse le mélange réactionnel dans des autoclaves en acier inoxydable munies d'un revêtement interne en Teflon;

9) on place les autoclaves dans une étuve à 140°C;

10) on agite manuellement 3 fois par jour, les nuits étant exclues.

L'autoclave est maintenue à 140°C pendant 6 à 7 jours, période suffisante en général pour que la cristallisation du gel soit complète. Celle-ci se manifeste notamment par le dépôt du produit cristallisé au fond de l'autoclave, laissant un liquide clair surnageant.

C - Lavage du précurseur

Le lavage s'effectue par centrifugation dans une centrifugeuse à panier de marque IEC CS Compact Centrifuge, à l'aide d'eau distillée. L'intérieur du panier est tapissé d'une double couche de papier filtre Whatman 542. Le contenu des autoclaves est versé lentement dans le panier, celui-ci tournant à environ 4000 tr/min, de façon à avoir un gâteau de zéolithe uniforme. On ajuste ensuite le débit d'eau distillée de façon à maintenir une couche d'eau en permanence par dessus le gâteau.

On laisse s'écouler l'eau jusqu'à ce que le pH de l'eau de lavage avoisine celui de l'eau distillée.

Pour 100 g de zéolite, il faut environ 20 gallons d'eau distillée et l'opération de lavage dure de 8 à 10 heures. Une fois lavée, on met le panier à sécher à 130-140°C à l'étuve, une nuit (~ 12-13 hr). Finalement, on décolle le gâteau de zéolithe séché, du papier filtre et on pulvérise celui-ci par broyage. On a alors la forme "précurseur" de la zéolite.

D - Activation de la zéolithe

Celle-ci a lieu en 3 étapes:

1) Calcination du précurseur. La calcination du précurseur est effectuée dans un four sous air statique à 500-530°C afin d'éliminer la base organique TPABr qui obstrue les pores de la zéolithe. De cette façon on libère les canaux et l'échange des ions Na^+ est alors possible. Notons que le précurseur est placé

dans le four à température ambiante afin d'éviter tout choc thermique et une décomposition partielle du réseau cristallin. Le four est alors chauffé lentement jusqu'à 500°C (environ 6 heures) et maintenu à cette température pendant 12 à 15 heures.

La décomposition sous air de la base organique dans la zéolithe commence vers 360°C et se termine vers 425°C [2]. Une fois la calcination terminée, on arrête le chauffage et on laisse refroidir dans le four jusqu'a la température ambiante.

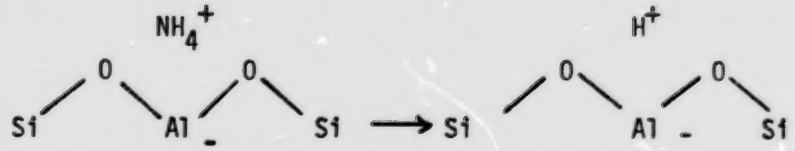
2) Echange ionique Na^+/NH_4^+. Il s'agit ici de substituer les contre-ions Na^+ inclus dans la zéolithe par des ions ammonium NH_4^+. Pour cela on procède à 3 échanges successifs en contactant la zéolithe avec une solution 1 M de nitrate d'ammonium $NH_4^+ NO_3^-$ à environ 80°C. La proportion est de 50 à 100 ml de solution par g de zéolithe. Pour 180 g de zéolithe (production typique de précurseur), on utilise 10 litres de solution pour chaque échange.

L'échange avait lieu dans une cuve en Pyrex. Le chauffage était assuré par une plaque chauffante, et l'agitation par un agitateur mécanique.

L'échange terminé, on laisse refroidir à une température inférieure à 40°C puis on procède à un lavage identique à celui du précurseur. Les deux premiers échanges sont suivis d'un lavage succint avec environ 6 à 7 gallons d'eau distillée. Le dernier lavage a lieu avec 20 à 25 gallons d'eau distillée.

L'analyse des zéolithes montre que ces 3 échanges et le dernier lavage sont suffisants pour éliminer tout le sodium.

3) Calcination de la forme NH_4^+. La dernière étape consiste en une calcination identique à celle de la première étape de l'activation. Ainsi les ions NH_4^+ sont convertis et remplacés par des protons H^+ selon la réaction



On a alors la forme active de la zéolithe: H-ZSM5.

1.2 Caractérisation des zéolithes

1) Analyse par diffraction des Rayons-X (DRX)

Celle-ci nous permet:

- d'identifier le produit comme étant la phase ZSM5;
- de détecter la présence de phases amorphes ou cristallines autres que ZSM5 en quantité non-négligeable;
- d'évaluer la teneur en ZSM5 du produit.

Les spectres de DRX ont été enregistrés sur un appareil Phillips muni de la génératrice PW1010 et du gononiomètre PW1050. La raie Kα du cuivre [1,5418Å] est utilisée.

Les échantillons analysés sont sous leur forme activée.

A. Identification

Les spectres correspondants aux échantillons décrits au tableau IA ont été pris à une vitesse rapide de défilement de l'angle de diffraction (2^{o} 2θ/min) alors que ceux du tableau IB ont été obtenus pour une vitesse de 0.5^{o} 2θ/min. Ils sont rapportés à celui de la forme activée d'un échantillon synthétisé dans notre laboratoire et désigné comme H-ADZ-44. Celui-ci a été synthétisé selon la même méthode que les différents lots analysés et possède un rapport Si/Al de 38. Il est considéré comme pur à 100%. On utilise aussi les données de la littérature [3-6,7,12]. Le tableau II reproduit les raies données dans la littérature pour la forme précurseur (Na, TPA ZSM5). Tous les pics correspondants se retrouvent dans les spectres de la forme acide (HZSM5), seuls les rapports d'intensité étant modifiés. Les intensités relatives dans les spectres obtenus sont en parfait accord avec celles obtenues par Gabelica pour la forme HZSM5.

Tableau IA - Conditions de préparation et rapport Si/Al des zéolithes synthétisées

Echantillon	LMZ-7	LMZ-13	ADZ-44	GL-2-76
Silicate de Sodium* (g)	599,84	102,36	665,98	100,0
$Al_2(SO_4)_3$, 18 H_2O (g)	20,17	-	21,77	-
NaCl (g)	81,85	13,61	90,57	13,58
H_2SO_4 95-98% (g)	51,55	8,70	56,95	8,48
TPA Br 98% (g)	72,34	12,0	80,00	11,98
H_2O (g)	902,34	153,2	999,34	150,0
Si/Al réactifs	47,7	-	49,1	-
Temps de cristallisation (hr)	148	78	148	148
Masse précurseur (g)	99,2	9,2	180,0	16,0
Masse forme activée (g)	-	-	140,0	-
Si/Al	35	400	38	700
Contenant	Pot en verre Mason	bouteille en verre	autoclave avec revêtement PTFE	autoclave avec revêtement PTFE

* composition: 28,9% SiO_2, 7,1% Na_2O, 64% H_2O

Tableau IB - Conditions de préparation et rapport Si/Al et Si/Fe des zéolithes synthétisées

No référence / Réactif (g)	G1-2-55	GL-2-66	GL-2-68	GL-2-70	GL-2-73	GL-2-136	GL-2-169
Silicate	100	100	100	100	100	666.46	666.46
$Al_2(SO_4)_3$, $18H_2O$	3.26	0	3.26	0	0	21.77	21.77
NaCl	13.58	13.58	13.58	13.58	13.58	90.57	90.57
H_2SO_4	8.48	8.48	8.48	8.48	8.48	56.63	56.63
TPA Br	11.98	11.98	11.98	11.98	11.98	79.99	79.99
$Fe_2(SO_4)_3$, n H_2O	0	2.49	150	0	0	0	0
Ferrocène	0	0	1.82	1.82	1.82	0	0
H_2O	150	150	150	150	150	1000	1000
Si/Al (produit)	38.4	650	40.6	733	739	37.6	41.4
Si/Fe (produit)	4216	55	68	77	79	4159	6345

Tableau II - Paramètres de réseau pour la forme Na - TPA - ZSM5 (5)

d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I
11.35	29	5.77	10	4.04	11
10.13	22	5.63	11	3.88	100
9.07	8	5.42	5	3.76	52
7.54	10	5.20	6	3.68	51
7.16	7	5.05	8	3.50	10
6.79	8	4.65	9	3.46	13
6.45	11	4.40	12	3.34	13
6.08	13	4.30	13	3.28	8
				3.08	12
		4.12	7	3.01	16

La comparaison des spectres permet d'affirmer l'absence dans les ZSM-5 employées comme support d'une quantité notable de phase amorphe ou d'une autre phase cristalline que la ZSM5. Par contre, les échantillons comportant du fer dont les spectres DRX sont identiques à ceux de la ZSM-5, présentent une cristallinité nettement inférieure à 100% (voir tableau IB).

B. Détermination de la cristallinité ou pureté en ZSM5

Celle-ci se fait en calculant les rapports des sommes des intensités des pics de diffraction à $2\Theta = 23.05^{o}$ [d = 3.86 Å], 23.8^{o} [d = 3.74 Å], 24.25^{o} [d = 3.67 Å]. Les résultats sont compilés aux tableaux IIIA et IIIB.

Tableau IIIA - Détermination de la cristallinite des zéolithes préparées

Echantillon	Namur	H-LMZ-7	H-ADZ-44	H-GL-2-76
$I_{2\Theta} = 23,05^{o}$	168	161	205	206
$I_{2\Theta} = 23,8^{o}$	75	80	105	120
$I_{2\Theta} = 24,25^{o}$	43	42	51	38
% cristallinité*	79	78	100	101
Si/Al	22	35	38	~700

*: $100\ (I_{23,05} + I_{23,8} + I_{24,25})/(I_{23,05} + I_{23,8} + I_{24,25})_{H\text{-}ADZ\text{-}44}$

Tableau IIIB - Détermination de la cristallinité des zéolithes préparées

Echantillon / $I_{2\theta}$	Référence (Namur)	GL-2-55	GL-2-66	GL-2-68	GL-2-70	GL-2-73	GL-2-136	GL-2-169
$I_{23,05}$	226	197	185	169	183	133	155	225
$I_{23,8}$	102	105	88	94	112	78	85	130
$I_{24,25}$	60	60	55	48	50	28	44	73
cristallinité%*	79	73	67	63	66	48	57	87
Si/Al	22	38	650	41	733	739	37.6	41.4
Si/Fe	-	4216	55	68	77	79	4159	6345

* $79\ \Sigma\ I_{GL} / \Sigma\ I_{ref.}$

2. Synthèse des catalyseurs

Comme il a déjà été mentionné le travail a porté sur la préparation de six types de catalyseurs à savoir Fe/ZSM5, Ru/ZSM5, Pd/ZSM5, Rh/ZSM5, Mo/ZSM5 et Co/ZSM5.

Les composés organométalliques utilisés pour ces synthèses ont été:

pour le fer: - le pentacarbonyle de fer $Fe(CO)_5$,
- le ferrocène ou bis cyclopentadienyl du fer $(\eta^5C_5H_5)_2$ Fe,
- le picrate de ferrocenium $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ $Fe(C_6H_2N_3O_7)$,
- le dibenzoyl-1, 1' ferrocène $(\eta^5\text{-}C_5H_4COC_6H_5)_2$ Fe,

pour le palladium: - l'acétate du palladium $(CH_3COO)_2$ Pd,
- l'allyl cyclopentadienyl palladium $(\eta^3\text{-}C_3H_5)$ $Pd(\eta^5C_5H_5)$,

pour le ruthénium: - le ruthènocène $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ Ru,
- le diméthyl-1, 1' ruthènocène $(\eta^5\text{-}C_5H_4CH_3)_2$ Ru
- le dibenzoyl-1, 1' ruthènocène $(\eta^5\text{-}C_5H_4COC_6H_5)_2$ Ru
- le diphényl-1, 1' ruthènocène $(\eta^5\text{-}C_5H_4C_6H_5)_2$ Ru

pour le rhodium: - le chlorocarbonylbis (triphenylphosphine) de rhodium (I) $RhCL(CO)(Ph_3P)_2$
- l'acétylacétonate de rhodium (III) $Rh(C_5H_7O_2)_3$

pour le molybdène: - le tétra-π-allyle de molybdène $Mo(\eta^5\text{-}C_3H_5)_4$

pour le cobalt: - le cobaltocene $(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2$ CO

Trois techniques ont été essayées. L'une désignée comme la méthode de reflux a consisté à porter à reflux dans une atmosphère inerte (technique de Schlenk), une solution de l'organométallique dans un solvant organique en présence de la zéolithe. La seconde, plus simple, comporte l'imprégnation du support dans une solution de l'organométallique dans un solvant organique volatil. Le tout est

ensuite porté au bain-marie jusqu'à évaporation à sec, puis calciné à 550°C pendant au moins cinq heures. Cette méthode sera désignée comme la méthode de calcination. La troisième méthode consiste à mélanger à sec mécaniquement l'organométallique et la zéolithe, déposer le mélange dans une nacelle fermée hermétiquement sous vide et chauffer le tout dans un autoclave à une température telle qu'il se produira une vaporisation suivie d'une adsorption et d'une décomposition thermique de l'organométallique en présence de la zéolithe. Ensuite, le mélange est exposé à l'air ambiant puis calciné 5 heures à 550°C. Cette dernière méthode sera désignée comme la méthode d'adsorption d'un organométallique en phase gazeuse (AOPG).

2.1 SYNTHESES, PURIFICATIONS ET ANALYSES DES ORGANOMETALLIQUES

Le pentacarbonyle de fer, le ferrocène, l'acétate du palladium, le chlorocarbonylbis (triphenylphosphine) de rhodium (I) et l'acétylacétonate de rhodium (III) existent commercialement. Le pentacarbonyle de fer a été acheté chez Aldrich Chemical Company, Inc. (numero de lot: 1429PJ et purifié par distillation sous azote avant d'être utilisé. Le ferrocène a été acheté chez Strem Chemicals, Inc. (numéro de lot: 14964-S) et purifié par sublimation sous vide. L'acétate de palladium (II) a été acheté chez Strem Chemicals, Inc. (numéro du lot: 15041-S) et utilisé tel quel. Le chlorocarbonylbis (triphenylphosphine) de rhodium (I) a été acheté chez Strem Chemicals, Inc. (numéro du lot: 146-Q) et utilisé tel quel. L'acétylacétonate de rhodium (III) a été acheté chez Strem Chemicals, Inc. (numéro du lot: 134-R) et utilisé tel quel. Le picrate de ferrocènium, le dibenzoyl-1, 1' ferrocène, le (η^3 allyl) (η^5-cyclopentadienyl) de palladium (11), le ruthénocène, le diméthyl-1, 1' ruthénocène, le dibenzoyl-1, 1' ruthénocène, le diphényl-1, 1' ruthénocène et le tetra-π-allyle de molybdène ont été synthétisés au laboratoire du professeur D. Cozak. Tous les solvants ont été purifiés par distillation sous azote purifié (Cu + tamis moléculaire). Le cobaltocène a été acheté chez Strem Chemicals, Inc. (numéro de lot: 18534-SI et utilisé tel quel.

Appareils utilisés pour la caractérisation des organo-métalliques

Les points de fusion ont été déterminés dans un tube capillaire avec un appareil Thomas-Hoover et n'ont pas été corrigés.

Les spectres IR ont été pris en pastilles KBr au "Wafer" à l'aide d'un spectrophotomètre Beckman CR-4250 calibré sur les bandes de 2851 et 1602 cm^{-1} du polystyrène.

Les échantillons pour la spectrométrie de masse ont été préparés sous azote et dans des capillaires scellés et mesurés sur un spectromètre de masse Hewlett-Packard 5992A GC/MS system.

Les spectres RMN du proton ont été pris dans des tubes à RMN sous atmosphère d'azote pour les produits sensibles à l'air et sur un appareil 60 MH_z Varian EM360A et un de 90 MH_z Bruker HX-90.

Les analyses élémentaires CHN ont été effectuées sur un analyseur carbone-hydrogène-azote Hewlett-Packard F & M Scientific 185.

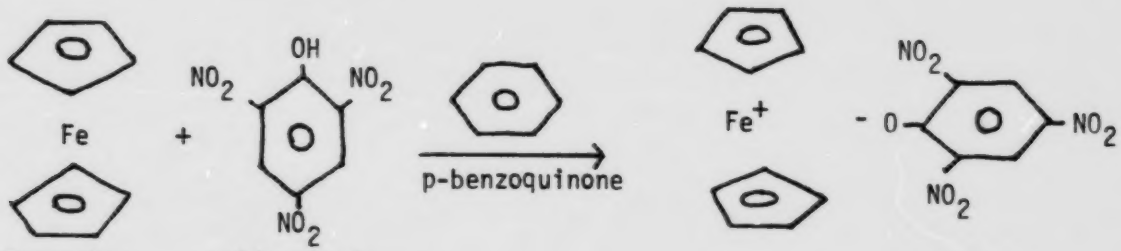
Les produits utilisés pour effectuer les synthèses sont:

- le lithium (Aldrich Chemical Co.) numéro de lot: 5320LK.
- le bromobenzène (General Chemical Division) numéro de lot: 1475.
- le cyclopentènone-2 (Aldrich Chemical Co.) numéro de lot: 8024KL.
- le dicyclopentadiène (Aldrich Chemical Co.) numéro de lot: 0125CJ.
- le méthyldicyclopentadiène (Aldrich Chemical Co.) numéro de lot: AE 100287.
- le chlorure de ruthénium hydraté (AESAR Johnson Matthey Inc.).
- le chlorure d'aluminium (Fisher Scientific Limited) numéro de lot: 710047.
- le chlorure de benzoyl (Fisher Scientific Limited) numéro de lot: 716475.
- le zinc en poudre (Fisher Scientific Limited) numéro de lot: 733421.
- le pentachlorure de molybdène (Aldrich Chemical Co.) code 20,835-3.
- les tournures de magnesium pour réaction de Grignard (Fisher Scientific Limited) code M-11.
- le chlorure d'allyle (BDH Chemicals) code B27059-74.

- l'éther diéthylique anhydre (Fisher Scientific Limited) code E-138-C.
- n-pentane (Fisher Scientific Limited) code P-393.
- le chlorure de palladium (Strem Chemicals, Inc.) numéro de lot: 15375-S.
- le monoxyde de carbone grade C.P. (Linde).
- l'azote (Linde) prépurifié.

1) Préparation du picrate de ferrocenium (7)

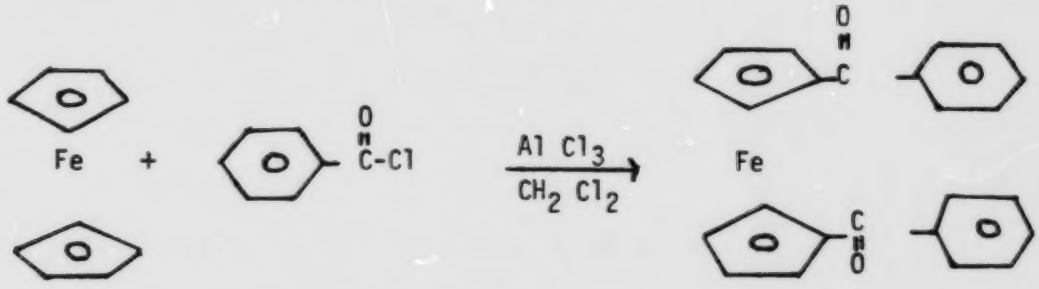
$[(n\text{-}C_5H_5)_2Fe](C_6H_2N_3O_7)$



ferrocène acide picrique

On dissout 0,8g (0,0035 mole) d'acide picrique et 0,6 g (0,0055 mole) de p-benzoquinone dans 10 ml de benzène. On ajoute tout en agitant une solution de 0,8 g (0,0043 mole) de ferrocène dissout dans 10 ml de benzène. On laisse agiter à température de la pièce une heure et on filtre un produit vert sombre que l'on lave deux fois avec de l'éther. Le picrate est séché sous vide poussé et conservé sous N_2.

2) Synthèse du dibenzoyl-1, 1' ferrocène (8-9)



On ajoute très lentement 15,81 g (0,086 mole) de ferrocène à une suspension de 24,24 g (0,172 mole) de chlorure de benzoyle et de 22,93 g (0,172 mole) de chlorure d'aluminium dans 100 ml de dichlorométhane.

A la fin de l'addition du ferrocène, on porte à reflux une heure, sous atmosphère d'azote, puis on hydrolyse sur glace, extrait 3 fois avec CH_2Cl_2 puis on lave avec de l'eau et on sèche avec sulfate de magnésium. On évapore le solvant avec un évaporateur rotatif. Le dibenzoyl-1, 1' ferrocène cristallise de lui-même. On le purifie par recristallisation dans un mélange benzène-ligroïne.

Rendement: 70% après recristallisation. P.F. 106-107°C (Benzène-ligroïne) [lit: 106.5 - 106.7°C]. RMN: (90 MH_Z, $CDCl_3$), δ 4,57 ppm (4H,t) et δ 4,93 (4H,t) $(C_5H_4)_2Fe$, δ 7,22-7,88 ppm (10H,m), C_6H_5.

IR (KBr)(cm^{-1}): 1645 [ν(C = O)], 1600 [ν(C = c) du Ph], 803 [δ(C-H) du Cp].

3) <u>Synthèse du Bis (η^3-allyl) Di-μ-chloro-dipalladium (II)</u>[10]

$$2Na_2PdCl_4 + 2CH_2{=}CHCH_2Cl + 2CO + 2h_2O \rightarrow$$
$$(\eta^3 - C_3H_5)_2\ Pd_2Cl_2 + 4NaCl + 2CO_2 + 4HCl$$

La préparation doit s'effectuer dans une hotte bien ventilée.

Dans un ballon muni d'un robinet pour les gaz relié à un bubbler au mercure et muni d'un agitateur magnétique et d'un barboteur pour les gaz, on dépose 4,44 g (25 mmole) de chlorure de palladium et 2,95 g (50 mmole) de NaCl dissout dans 10 ml d'eau et dilué avec 60 ml de méthanol et 6,0 g (67 mmole de chlorure d'allyl (3-chloro-1-propène). On fait par la suite barboter du monoxyde de carbone durant une heure (2-2,5 l/hr). Une suspension jaune pâle est obtenue. Le mélange réactionnel est versé dans 300 ml d'eau et extrait avec du chloroforme (2 x 100 ml). L'extrait est lavé avec de l'eau (2 x 150 ml) et séché sur du chlorure de calcium. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. On obtient 4,3 g (93%) de produit. Le produit tel quel peut être utilisé sans recristallisation. On peut recristalliser l'allyl dans un mélange CH_2Cl_2/hexane. Il décompose à 155°-156°C.

IR (KBr): 1457, 1381, 1229, 1190, 1023, 1000, 970, 945 et 500 cm^{-1}.

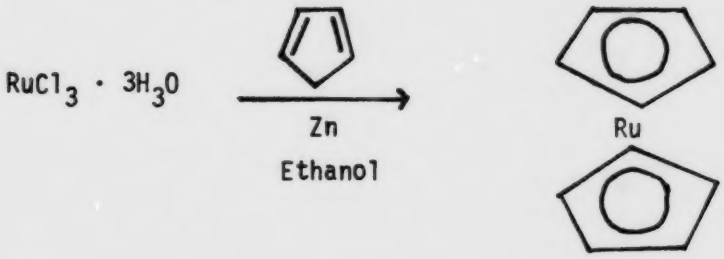
RMN (60 MHz, $CDCl_3$), δ 3,1 ppm (2H,d) CH_2 -, δ 4,2 ppm (2H,d) $\underline{CH_2}$ = CH -, δ 5,55 ppm (1H,m) $\underline{CH}$ = CH_2 -

4) Synthèse du (η^3-allyl) (η^5-cyclopentadiényl) de palladium (II)

Dans un ballon à col muni d'un robinet pour laisser passer l'azote on dépose 0,371 g (1,014 mmole) de bis (η^3-allyl) di-μ-chloro-dipalladium (II). Le ballon est rempli d'azote correctement. On y ajoute 4 ml de THF et 4 ml de benzène purifié. Ceci donne une solution jaune claire. Le mélange est refroidi à -20°C avec un bain eau-glace-sel. En gardant un bon courant d'azote et en utilisant un entonnoir à poudre nous ajoutons par petites portions, 2,028 mmole (0,547 g) de Tl (C_5H_5). La solution passe du jaune au rouge. Après une heure le bain de glace est enlevé et on laisse réchauffer à la température de la pièce 30 minutes. On évapore ensuite le solvant avec un vide variant entre 30 et 60 mm Hg à la température de la pièce. Un vide plus poussé provoque la perte d'une certaine quantité de produit par sublimation et entraînement du solvant. Le résidu solide est extrait avec de l'hexane dégazé et filtré sous azote sur un filtre à plaques de verre frittées selon la technique de Schlenk pour les produits sensibles à l'air. Le filtrat est évaporé à 30-60 mm Hg à la température ambiante et on obtient des aiguilles rouges du complexe de palladium. Rendement de 50 à 75%. On peut purifier davantage le produit par sublimation à 40°C (0.1 mm Hg). Ce complexe de palladium est très sensible à l'air. Il se conserve à -30°C sous atmosphère inerte.

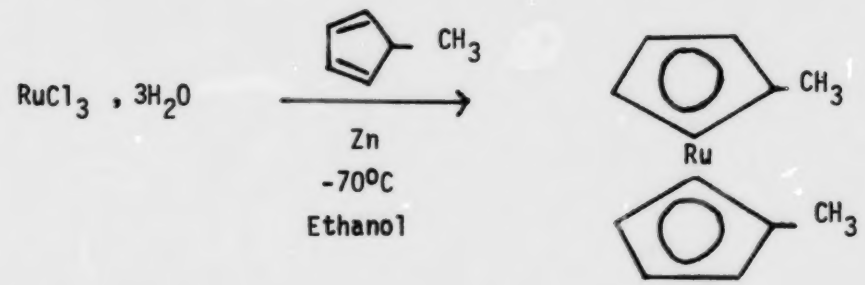
Analyse élémentaire pour $C_8H_{10}Pd$: (Calculée: C,45,20; H,4,74). (Trouvé: C,44.13; H,3,47). RMN (60MHz, C_6D_6), δ 2,14 ppm (2H,d, J = 11Hz), δ 3.11 (2H,d, J = 6Hz) et δ 4,63 ppm (1H,m) pour le complexe allylique, δ 5,86 ppm (5H,s) C_5H_5. Spectre de masse: m/e 212 $[M]^+$.

5) Synthèse du ruthenocène ou Bis (1-5-η-cyclopentadienyl) de ruthenium[11]



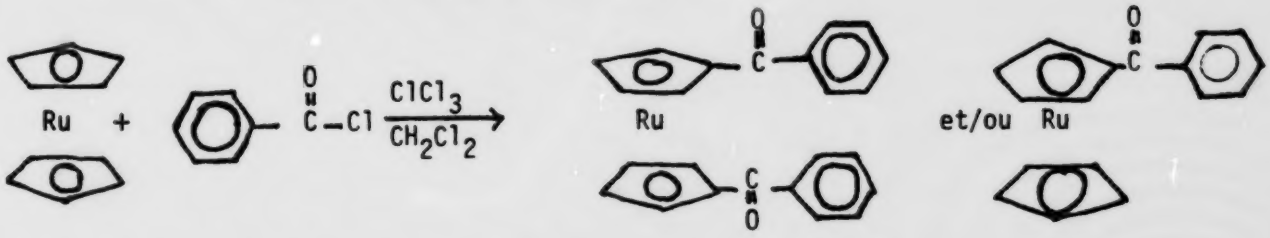
On additionne 5 ml de cyclopentadiène fraîchement distillé et 2,5 g de poudre de zinc, à 0,25 g (0,95 mmol) de $RuCl_3,3H_2O$ dissout dans 5 ml d'éthanol absolu. Le tout doit se dérouler sous azote et à température de la pièce. Le mélange est agité une heure avec une barre magnétique. On obtient ainsi une solution jaune-brune très pâle. A l'air, on filtre le mélange réactionnel et on évapore le solvant à sec avec un évaporateur rotatif. Le ruthenocène est extrait avec du pentane et purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (20 cm) d'activité I et élué avec du pentane. Après évaporation du solvant on obtient des cristaux jaunes très pâles de bis (1-5-η-cyclopentadienyl) de ruthenium (ruthénocène), (0,165 g, 75%). Le point de fusion est de 197-198°C (Lit. 199-200°C). Analyse élémentaire pour $C_{10}H_{10}$ Ru (Calculé: C,51,93; H,4,36), (trouvé: C,50,45; H,4,59). IR (KBr) (cm^{-1}) 1100 et 1000 [ν(CpRu)], 804 [δ(C-H) du Cp]. RMN (60 MHz, toluène de 9) δ 4,45 ppm (10H,s) $(C_5H_5)_2Ru$. Spectre de masse: m/e 231,90 $[M]^+$.

6) Synthèse du diméthyl-1, 1' ruthénocène[11-12]



Sous azote purifié et dans un ballon muni d'un robinet pour les gaz on dissout 5 g (0,019 mole) de chlorure de ruthénium dans 100 ml d'éthanol absolu. On refroidi la solution à -70°C avec un bain éthanol-glace sèche. On ajoute 100 ml de méthylcyclopentadiène fraîchement distillé et 50 g de zinc en poudre. Tout en maintenant l'agitation avec une barre magnétique, on laisse réchauffer très lentement le mélange réactionnel jusqu'à température de la pièce. La réaction démarre d'elle-même à -40°C. A la température de la pièce, on laisse agiter 30 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite filtré à l'air ambiant sur papier filtre. On évapore le solvant à sec et on extrait le diméthyl-1, 1' ruthénocène avec du pentane. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice d'activité I (20 cm) et élué avec du pentane. Après évaporation du solvant, on obtient des cristaux jaunes pâles. Rendement: 4,9 g quantitatif. Point de fusion: 56-57,5 [Lit: 61-63°C]. Analyse élémentaire pour $C_{12}H_{14}Ru$ (calculé: C,55,58: H,5,44; (trouvé: C,55,28; H,5,83). IR (KBr): 803 cm^{-1} [δ(C-H) du Cp]. RMN (60 MHz, CCl_4): δ 1,96 ppm (6H,s) CH_3-, δ 4,4 ppm (8H,m) $(C_5H_4)_2Ru$. Spectre de masse: m/e 259 $[M]^+$.

7) Synthèse du mono et du dibenzoyl 1, 1' ruthénocène



On ajoute 3 g (0,013 mole) de ruthénocène à une suspension de 3,66 g (0,026) de chlorure de benzoyle et 3,81 g (0,0285 mole) de chlorure d'aluminium dans 75 ml de dichlorométhane anhydre et sous azote.

A la fin de l'additon du ruthénocène, on porte à reflux 2 heures, puis on hydrolyse sur glace, extrait 3 fois avec dichlorométhane puis on lave avec de l'eau et on sèche sur sulfate de magnésium. On évapore le solvant avec un évaporateur rotatif. Le dibenzoyl-1,1' ruthénocène cristallise et on le

purifie par recristallisation dans un mélange benzène ligroine. Les eaux mères de recristallisation sont recueillies. Par chromatographie sur 100 g de gel de silice pour colonne sèche et élué avec du benzène, on sépare aisément le mono du dibenzoylruthénocène. On obtient ainsi 4.9 g de dibenzoyl-1, 1' ruthénocène soit un rendement de 65% et 1,6 g de monobenzoylruthénocène soit un rendement de 28%.

Dibenzoyl-1, 1' ruthénocène. P.f. 121-122°C (benzène-ligroine). Analyse (trouvé: C, 64,59; H, 4,39). $C_{24}H_{18}O_2Ru$ (calc.: C, 65,59; H, 4,10%.)

IR(KBr) (cm^{-1}): 1635[ν(C = O)], 1598[ν(C = C) du Ph].

RMN(90 MH_Z, $CDCl_3$), δ 4,79 ppm (4H,t) et δ 5,24 ppm (4H,t) $(C_5H_4)_2$, δ 7,11-8,11 ppm (10H,m) C_5H_5.

Spectre de masse: m/e 440,05 $[M]^+$.

Monobenzoylruthénocène. P.f. 110°C (benzène ligroine). Analyse (trouvé: C, 60,58; H, 4,25.) $C_{17}H_{14}ORu$ (calc.: C, 60,88; H, 4,20%.)

IR(KBr) (cm^{-1}): 1632 [ν(C = O)], 1595 [ν(C=C) du Ph], 800[δ(CH) du Cp].

RMN(90MH_2, $CDCl_3$), δ 4,62 ppm (5H,s) C_5H_5, δ 4,85 ppm (2H,t) et δ 5,17 ppm (2H,t) C_5H_4, δ 7,27-8,03 ppm (5H,m), C_6H_5.

Spectre de masse: m/e 336,05 $[M]^+$.

8) Synthèse du tetra-π-allyle de molybdène[13]

$$C_3H_5Cl + Mg \xrightarrow[\text{Ether}]{0^oC} C_3H_5MgCl$$

$$4C_3H_5MgCl + Mo\,Cl_5 \xrightarrow[\text{Ether}]{} Mo(\pi\text{-}C_3H_5)_4$$

Préparation du chlorure d'allyle de magnésium

Dans un ballon tricol de 1 litre muni d'un agitateur magnétique, d'un réfrigérant avec un tube dessicateur, d'un ampoule à additionner (le tout séché préalablement à la flamme) et muni d'un entré pour l'azote purifié on dépose 11.43 g (0.47 at. g) de tournures de magnésium pour réaction de Grignard. On couvre tout le magnésium de quelques millilitres d'une solution de 39.6 g

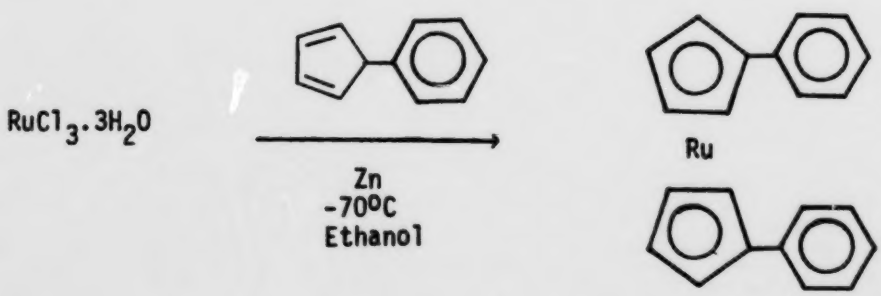
(0.517 mole) de chlorure d'allyle dissout dans 500 ml d'éther anhydre. On agite bien et lorsqu'il se forme un précipité blanc, ce qui signifie que la réaction est démarrée, on refroidi le mélange réactionnel à 0°C et on commence l'addition goutte à goutte de la solution de chlorure d'allyle. A la fin de l'addition, on laisse agiter toute la nuit à température ambiante. Nous obtenons ainsi une solution de chlorure d'allyle de magnésium.

Préparation du tetra-π-allyle du molybdène

Pour cette synthèse, on utilise la technique de schlenk car le tetra-π-allyle de molybdène est un produit sensible à l'air et à l'humidité.

A une suspension de 24 g (0.088 mole) de $MoCl_5$ dans 600 ml d'éther anhydre on additionne goutte à goutte 0.47 mole de chlorure d'allyle de magnésium en suspension dans l'éther et on garde le mélange réactionnel à 20°C. L'addition dure de 2 à 3 h. A la fin de l'addition, on laisse agiter encore 2 h, puis on filtre le sel de Mg insoluble. On obtient une solution verte qui contient le monomère et le dimère du tetra- π-allyle molybdène. Après évaporation de l'éther sous vide, on dissout les produits dans 500 ml de pentane et on filtre sur gel de silice pour décomposer le dimère. On obtient ainsi après évaporation du pentane le tetra-π-allyle de molybdène. On le purifie davantage par sublimation. Le produit sublime à 60°C sous un vide 10^{-4} mm Hg. Rendement 20%. IR(cyclohexane), cm^{-1}, 3090 et 3050, 1505 et 1500. Spectre de masse: m/e 256, 258-262 et 264.

9) Synthèse du diphenyl-1, 1' ruthénocène



Sous azote purifiée et dans un ballon muni d'un robinet pour les gaz on dissout 2,91 g (0,0111 mole) de chlorure de ruthenium trois fois hydraté dans 60 ml d'éthanol absolu. On refroidi la solution à -70°C avec un bain éthanol-glace sèche. On ajoute 9,5 g (0,0668 mole) de phenylcyclopentadiène fraîchement distillé et dissout dans 125 ml d'éthanol. Finalement, on y ajoute 29 g de zinc en poudre en une seule portion. Tout en maintenant l'agitation avec une barre magnétique, on laisse réchauffer très lentement le mélange réactionnel jusqu'à température de la pièce. On laisse agiter 1 heure. Le mélange réactionnel est ensuite filtré à l'air ambiant sur papier filtre. On évapore le solvant à sec et on extrait le diphényl-1, 1' ruthénocène avec du cyclohexane (environ 1.5 litre). On peut chauffer le cyclohexane pour activer la mise en solution. Le produit est ensuite purifié par chromatographie sur gel de silice d'activité I (150 g) et élué avec cyclohexane. Après évaporation du solvant, on obtient 3.23 g de produit pur. Rendement 76%. Le diphenyl 1, 1' ruthenocène se purifie par recristallisation ou par sublimation à 150°C, 0.01 mmHg.

P.f. 162°C (Benzene petroleum ether)

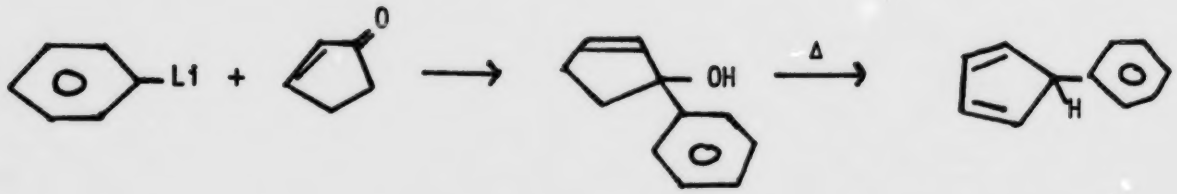
Analyse trouvé: C, 67.66; H, 4.45. $C_{22}H_{18}Ru$

calc.: C, 68,91; K, 4,73%.

IR(KBr) (cm^{-1}): 1603 [ν (O=C) du Ph], 803 [δ (C-H) du Cp]. RMN (90 MH_2, $CDCl_3$): δ 4,66 ppm (4H,m) et δ 5,0 (4H,m) $(C_5H_4)_2Ru$, δ 7,24 ppm (10H,s) C_6H_5.

Spectre de masse: m/e 384 $[M]^+$.

Synthèse du phénylcyclopentadiène (14)



A une solution de phenyllithium (0.22 mole) dissous dans l'éther, on additionne à 0°C goutte à goutte, 10 g (0.122 mole) de cyclopentenone-2 dissout dans 100 ml d'éther anhydre. A la fin de l'addition, on garde l'agitation et on laisse

réchauffer à température ambiante 4 h. Pour hydrolyser la réaction, on ajoute au mélange réactionnel 50 ml d'eau goutte à goutte. On extrait ensuite la phase organique 3 fois avec éther et on lave avec l'eau salée jusqu'à pH neutre puis on sèche avec sulfate de magnésium. Pour obtenir le phenyl-cyclopentadiène, on distille le mélange brut sous un vide partiel. Pt ébullition 90°C/10 mm Hg. Pour purifier davantage le produit, on redistille une seconde fois. Le produit se conserve à -60°C pour éviter la dimérisation.

2.2 PREPARATION ET CARACTERISATION DES DEPOTS

Les trois méthodes principales employées pour déposer les métaux dans la zéolithe, à savoir celle du reflux dans un solvant, celle de la calcination directe en présence de l'organométallique et celle dite par adsorption en phase vapeur de l'organométallique seront décrites ci-dessous de façon détaillée à l'aide d'exemples de synthèses.

1) Méthode de reflux dans un solvant

Dans un ballon à un col muni d'un robinet pour permettre la circulation d'un courant d'azote purifié, et d'un agitateur magnétique, on place 0,7 g de Fe $(CO)_5$ dissout dans 50 ml de cyclohexane anhydre. On y ajoute en une seule portion, 1 g de zéolithe ZSM5. Tout en gardant une bonne agitation on porte à reflux 16 h. Il faut noter que la zéolithe est préalablement séchée et dégazée sous vide poussé à 250°C pour enlever toute trace d'humidité et d'oxygène et conservée sous azote. Le reflux terminé, on laisse refroidir à température de la pièce et on filtre la zéolithe sur un verre fritté fin et sous azote. On rince jusqu'à ce que le solvant demeure incolore. La zéolithe est ensuite séchée soit sous courant d'azote ou sous vide. Nous n'avons pas noté de différence dans les deux méthodes de séchage concernant le produit final. Les quantités indiquées ci-dessus correspondent à une valeur cible de 20% en poids de Fer par rapport à la zéolithe.

Les conditions expérimentales et les résultats sont donnés au tableau IV

TABLEAU IV – Résultats obtenus par la méthode de reflux dans un solvant

Essai no.	No. Réf.	Zéolithe (g)	Organométallique (g)		Solvant (ml)	% Fer introduit dans la réaction	% P/P de fer obtenu	%C	%H	%N
1	GL-1-9A	1,00	$Fe(CO)_5$	0,70	Cyclohexane (50)	20	0,143 ± 0,002	7.13	0,94	0,42
2	GL-1-9B	1,00	"	0,35	Cyclohexane (50)	10	0,153 ± 0,002	5,10	0,64	0,11
3	GL-1-19	1,00	"	15,11	Cyclohexane (10)	430	0,114 ± 0,001	4,87	0,56	0,02
4	GL-1-20	1,00	"	5,96	Aucun solvant	170	0,262 ± 0,003	4,87	1,01	0,34
5	GL-1-29	1,00	$(C_5H_5)_2Fe$	3,33	Ether (50)	100	0,040 ± 0,001	-	-	-
6	GL-1-33	1,00	"	3,33	Toluène (50)	100	0,110 ± 0,001	6,20	0,76	0,44
7	GL-1-59	1,00	"	3,33	Diglyme (50)	100	0,440 ± 0,005	8,79	1,21	0
8	GL-1-64	1,19	$(C_5H_5)_2Fe(Pt)$	0,35	Eau (100)	3,8	0,91 ± 0,01	3,60	0,44	0

TABLEAU V - Absorption du ferrocène sur la ZSM-5 en fonction du temps (reflux d'éther)

No. Prélèvement	No. Réf.	Heures de reflux	% Fer introduit dans la réaction	% P/P du fer déposé	%C	%H	%N
0	LMZ-7	0	-	0,016	2,63	0,51	0,57
1	GL-1-37A	16	100	0,113	5,49	1,00	0,24
2	GL-1-37B	40	100	0,042	-	-	-
3	GL-1-37C	64	100	0,072	-	-	-
4	GL-1-37D	136	100	0,136	4,76	0,84	0,35
5	GL-1-37E	232	100	0,170	-	-	-

pour une série de réactions avec le $Fe(CO)_5$, le $(C_5H_5)_2Fe$ et $[C_5H_5)_2Fe]$ (Pi)*

Les deux premières colonnes donnent respectivement un numéro d'essai et un code de référence pour l'échantillon préparé. A la troisième colonne on donne la masse de la zéolithe utilisée. Dans tous les cas il s'agit de la préparation LMZ7. La nature et la masse de l'organo-métallique sont données à la colonne 4 alors que la colonne 5 donne la nature et le volume du solvant. La colonne 6 donne la valeur cible du % de fer obtenu en rapportant la masse du Fe introduit dans le ballon, à celle de la zéolithe. La colonne 7 donne les pourcentages du Fe effectivement déposé, déterminés par l'analyse par absorption atomique. On voit que quel que soit l'organo-métallique et le solvant, cette méthode ne permet d'introduire que des quantités minimes de Fer.

Les analyses en C, H, N du catalyseur séché indiquent de plus que cette méthode laisse du solvant organique dans les pores de la zéolithe.

Considérant le faible pourcentage d'adsorption du fer dans la zéolithe par la méthode de reflux dans différents solvants, nous avons vérifié si la durée du reflux jouait un rôle important sur la quantité de fer adsorbé.

Nous avons placé 2,8 g de zéolithe et 9,3 g de ferrocène dans 140 ml d'éther anhydre. Sous atmosphère inerte le mélange fut porté à reflux et ce pendant plusieurs jours. Des échantillons furent prélevés tous les jours et traités comme les autres préparations. Les résultats figurent au tableau V. Ils indiquent que malgré un point aberrant (N^o 1), la quantité de fer déposée augmente effectivement avec le temps de reflux mais les valeurs obtenues sont encore beaucoup trop faibles, même après plusieurs jours.

2) Méthode de calcination

Méthode de calcination avec les organo-métalliques stables à l'air

Cette méthode nous permet de travailler à l'air libre.

Dans une fiole erlenmayer on place 3 g de zéolithe du type ZSM5, 0,5 g de ferrocène et 7,3 ml d'éther. On laisse agiter 30 minutes dans un bain ultra-sonique et on évapore à sec le solvant sur un bain-marie. On obtient ainsi

* Picrate

un mélange sec zéolithe-ferrocène que l'on transvase dans un creuset de porcelaine avec couvercle. On place dans un four à température ambiante et on chauffe jusqu'à 550°C. On maintient ainsi cette température un minimum de 5 heures et on laisse refroidir à température de la pièce.

Les proportions indiquées ci-dessus correspondent à une valeur cible de 5% Fe.

Méthode de calcination avec les organo-métalliques sensibles à l'air

La méthode est similaire à celle pré-citée. Pour préparer la calcination, on dégaze la zéolithe dans un schlenk en quartz sous vide très poussé et on chauffe la zéolithe à 300°C durant 3 heures. On remplit le schlenk d'azote purifié et on ajoute l'organo-métallique dissout préalablement dans un ballon schlenk. En somme, la zéolithe doit être débarrassée de toute trace d'oxygène et d'humidité et l'organo-métallique en solution doit être mélangé avec la zéolithe sans être exposé à l'air. Après avoir évaporé le solvant sous courant d'azote dans un bain-marie, on peut soit exposer à l'air pour la calcination ou bien le laisser dans le schlenk en quartz pour faire une première calcination à 550°C sous azote 5 heures et refaire une deuxième calcination à 550°C, 5 heures à l'air libre.

Résultats obtenus avec la méthode de calcination

Les tableaux VI, VII et VIII présentent les résultats obtenus et les conditions expérimentales employées, respectivement pour le fer, le palladium et le ruthénium déposés par la méthode de calcination.

Une comparaison rapide entre les résultats des tableaux IV et VI indique qu'en ce qui concerne le fer, la méthode de calcination permet de déposer des quantités beaucoup plus importantes que la méthode de reflux.

TABLEAU VI- Résultats obtenus par la méthode de calcination (Dépôt du Fe)

Essai no.	No. Réf.	Masse de zéolithe utilisée (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)		Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Fer cible	% Fe P/P déposé	%C	%H	%N
				$(C_5H_5)_2Fe$									
1	GL-1-74A	0,500	LMZ-7	0,0165	Ether	5	550	5	1	0,88 ± 0,01			
2	GL-1-74B	0,500	LMZ-7	0,033	"	5	550	5	2	1,65 ± 0,04			
3	GL-1-74C	0,500	LMZ-7	0,0495	"	5	550	5	3	2,61 ± 0,05			
4	GL-1-74D	0,500	LMZ-7	0,066	"	5	550	5	4	3,31 ± 0,05			
5	GL-1-55	3	LMZ-7	0,500	"	7,3	550	5	5	3,08 ± 0,05 2,86 ± 0,05t			
6	GL-1-47A	0,531	AMZ-2	0,177	"	2,7	550	5	10	2,70 ± 0,05 2,79 ± 0,05t			
7	GL-1-74E	0,500	LMZ-7	0,2475	"	7,3	550	5	15	4,30 ± 0,05 4,27 ± 0,05t			
8	GL-1-47B	0,587	AMZ-2	0,586	"	8,8	550	5	30	2,63 ± 0,05 2,56 ± 0,05t			
9	GL-1-47C	0,561	AMZ-2	1,121	"	16,8	550	5	60	2,40 ± 0,05 2,44 ± 0,05			
10	GL-1-47D	0,583	AMZ-2	1,941	"	29	550	5	100	2,28 ± 0,05			
11	GL-1-76	0,500	AMZ-2	$[(C_5H_4COC_6H_5)_2Fe]$ 0,353	CH_2Cl_2	10	550	5	10	9,34 ± 0,12			
12	GL-1-54	0,400	GL-1-47A*	$(C_5H_5)_2Fe$ 0,068	Ether	1	550	5	5	4,49 ± 0,05			
13	GL-1-79	0,5	LMZ-7	$[(C_5H_4COC_6H_5)_2Fe]$ 0,706	CH_2Cl_2	20	550	5	20	15,82 ± 0,13			

TABLEAU VI (Suite)

Essai no.	No. Réf.	Masse de zéolithe utilisée (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)	Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Fer Cible	% Fe P/P déposé	%C	%H	%N
				$(C_5H_5)_2Fe$								
14	GL-1-80A	0,5	LMZ-13	0,248	Ether 10	550	5	15	1,41 ± 0,03			
15	GL-1-80B	0,5	LMZ-7	0,248	" 10	550	5	15	4,20 ± 0,06			
16	GL-1-80C	0,5	LMZ-13	0,248	" 10	550	5	15	1,35 ± 0,03			
17	GL-1-80D	0,5	LMZ-7	0,248	" 10	550	5	15	4,19 ± 0,05			
18	GL-1-82A	0,5	LMZ-7	0,083	" 5	550	5	5	3,43 ± 0,05			
19	GL-1-82B	0,5	LMZ-7	0,999	" 10	550	5	60	4,58 ± 0,05			
20	GL-1-82C	0,5	LMZ-7	1,665	" 25	550	5	100	4,72 ± 0,05			
21	GL-1-82D	0,5	LMZ-13	0,0166	" 5	550	5	1	0,50 ± 0,01			
22	GL-1-82E	0,5	LMZ-13	0,999	" 10	550	5	60	1,04 ± 0,03 0,93 ± 0,03t			
23	GL-1-82F	0,5	LMZ-13	1,665	" 25	550	5	100	0,69 ± 0,01 0,58 ± 0,01t			
24	GL-1-91A	0,5	LMZ-7	0,415	" 10	300	40	25	6,74 ± 0,06	0,78 0,99	0,77 0,83	0 0
25	GL-1-91B	0,5	LMZ-7 (ne)	0,415	" 10	300	40	25	5,92 ± 0,06	0,84 0,78	0,83 0,74	0 0

TABLEAU VI (Suite)

Essai no.	No. Réf.	Masse de zéolithe utilisée (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)	Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Fer Cible	% Fe P/P déposé	%C	%H	%N
26	GL-1-91C	0,5	LMZ-7	$(C_5H_5)_2Fe$ 0,415	Ether 10	550	5	25	5,07 ± 0,05	0,50 0,34	0,70 0,61	0 0
27	GL-1-91D	0,5	LMZ-7 (ne)	0,415	" 10	550	5	25	3,32 ± 0,05	0,31 0,27	0,66 0,63	0 0
28	GL-1-103A	0,5	LMZ-5	0,415	" 10	300	18	25	6,37 ± 0,05	1,32 1,35	0,77 0,79	0 0
29	GL-1-103B	0,5	LMZ-5	0,415	" 10	550	18	25	4,06 ± 0,05	0,23 0,21	0,51 0,50	0 0
30	GL-1-105A	0,5	LMZ-13	0,415	" 10	300	16	25	4,96 ± 0,05	0,76 0,74	0,21 0,21	0 0
31	GL-1-105B	0,5	LMZ-13	0,415	" 10	550	16	25	2,16 ± 0,04	0,23 0.19	0,13 0.14	0 0
32	GL-1-110	0,5	LMZ-7	0,0999	" 10	300 + 550	18 + 5	6	3,8 ± 0,05	0,11 0,05	0,51 0,36	0 0
33	GL-1-117	10	LMZ-7	8,327	" 200	550	5	25	5,03 ± 0,06	0,07 0,08	0,42 0,43	0 0
34	GL-1-145	5,5	LMZ-7	$[(C_5H_4COC_6H_5)_2Fe]$ 1,941	CH_2Cl_2 55	550	5	5	4,62 ± 0,07	0 0	0,51 0,62	0 0
35	GL-1-134	6,0	LMZ-7	$(C_5H_5)_2Fe$ 0,499	Ether 60	550	5	2,5	1,80 ± 0,05			

t Deuxième analyse
* Seconde calcination
ne Zéolithe non échangée

TABLEAU VI (Suite)

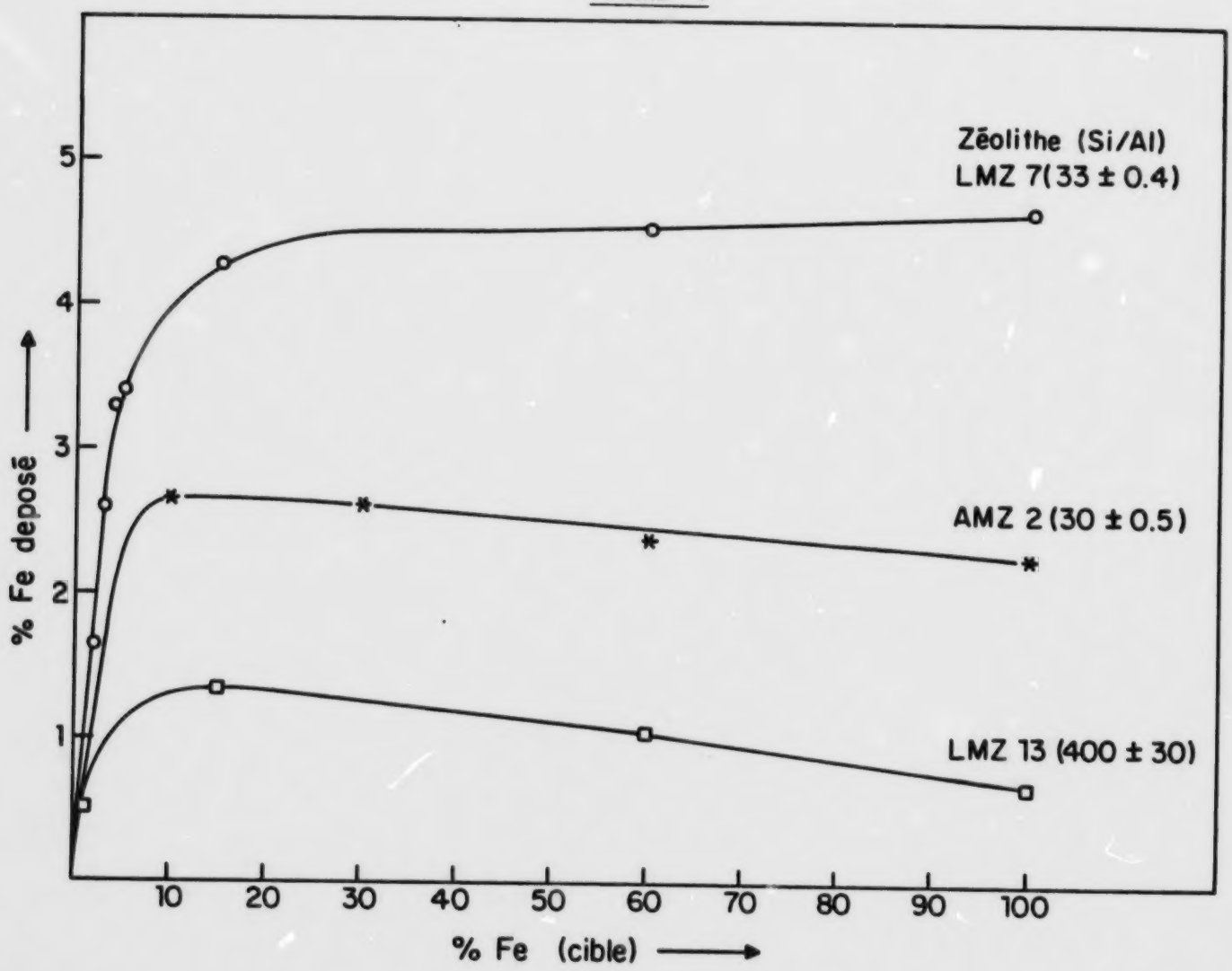
Essai no.	No. Réf.	Masse de zéolithe utilisée (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)	Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Fer cible	% Fe P/P déposé	%C	%H	%N
36*	GL-2-30A	1	AD-Z-44	$(C_5H_5)_2$ Fe 0,166	Ether 2,5	550	20	5	3,6	0,07 0,10	0,57 0,41	0,01 0,06
37*	GL-2-30B	1	"	" 0,333	" 5,0	"	20	10	4,48	0.25 0.10	0,38 0,61	0 0
38*	GL-2-30C	1	"	" 0,666	" 10,0	"	20	20	4,60	0,12 0,18	0,54 0,54	0 0,09
39	GL-2-30D	1	"	" 0,166	" 2,5	"	5	5	2,59	0,08 0,09	0.47 0,51	0 0
40	GL-2-30E	1	"	" 0,333	" 5	"	5	10	3,40	0,05 0,10	0,46 0,50	0 0,06
41	GL-2-30F	1	"	" 0,666	" 10	"	5	20	3,70	0,08 0,06	0,58 0,51	0 0
42	GL-2-31A	1	"	" 1,332	" 20	"	20	40	3,73	0,07 0,23	0,55 0,44	0 0,12
43	GL-2-31B	1	"	" 1,998	" 30	"	20	60	3,84	0,05 0,16	0,47 0,52	0 0,09
44*	GL-2-31C	5	"	" 3,33	" 50	"	20	20	3,86	0,08 0,13	0,52 0,56	0 0,06
45	GL-2-47	3	"	" 1,998	" 30	275°C 550	20 5	20	3,61	0,08 0,06	0,36 0,33	0 0
46	GL-2-48	3	"	" 1,998	" 30	550°Cp	5	20	6,51	0,07 0,09	0,38 0,43	0,01
47	GL-2-83	2	LMZ7	" 1,665	" 40	550	5	25	4,26	0,21 0,24	0,39 0,36	0,03 0,07
48	GL-2-86A	2	AD-7-44	$(C_6H_5COC_6H_4)_2$ Fe 0,282	dichloro-methane 8	550	5	2	1,98			
49	GL-2-86B	2	"	" 0,847	24	550	5	6	5,65			

TABLEAU VI (Suite)

Essai no.	No. Réf.	Masse de zéolithe utilisée (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)	Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Fer Cible	% Fe P/P déposé	%C	%H	%N
50	GL-2-86C	2	AD-Z-44	$(C_6H_5COC_5H_4)_2$ Fe 1,129	32	550	5	8	7,15			
51	GL-2-86D	2	"	" 1,412	40	550	5	10	8,57			
52	GL-2-110*	5	"	$(C_5H_5)_2$ Fe 1,665	--	550	5	10	7,9			

P: Four préchauffé à 550°C
*: Le ferrocène a été décomposé thermiquement à 300°C en présence de la zéolithe activée dans un autoclave

FIGURE 1


Zéolithe (Si/Al)
LMZ 7(33 ± 0.4)
AMZ 2 (30 ± 0.5)
LMZ 13 (400 ± 30)
% Fe deposé
% Fe (cible)
1
2
3
4
5
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100

Une partie des résultats du tableau VI est présentée sous forme graphique à la figure 1 où les % de fer déposés sont représentés en fonction du pourcentage cible.

Ces résultats montrent que la quantité de fer déposée dépend de l'échantillon de zéolithe utilisé et en particulier du rapport Si/Al. La zéolithe LMZ13 dont le rapport Si/Al est de 400 et qui par conséquent ne comporte que très peu de sites acides, fixe moins de fer que les autres échantillons, par contre les zéolithes AMZ2 et LMZ 7 dont les rapports Si/Al sont respectivement de 30 et de 33 fixent des teneurs en fer notablement différentes. Ceci indique que la concentration des sites acides de la zéolithe n'est pas le seul facteur lié au support qui affecte la quantité de fer déposé. Dans ce cas la différence entre les deux zéolithes porterait plutôt sur la granulométrie des cristaux de ZSM5. On voit également sur la figure 1 qu'il existe une teneur limite en fer dépendant de l'échantillon de zéolithe utilisé et qui ne saurait être dépassée en une seule opération de calcination. Cette valeur limite est probablement contrôlée par des effets cinétiques puisque le mécanisme de la perte de fer est probablement lié au fait qu'au cours du chauffage une partie importante de ferrocène se sublime et peut ainsi être transportée sous forme vapeur avant de se décomposer thermiquement ailleurs que sur la zéolithe.

Le site acide interne ou externe intéragit avec le ferrocène pour former un premier atome de fer. Au cours de la décomposition thermique du ferrocène, cet atome, et en particulier celui fixé sur un site externe, joue le rôle de centre de nucléation pour la croissance d'un petit agglomérat de fer. La proportion de fer qui est ainsi fixée dépend donc de la vitesse relative de la sublimation par rapport à la décomposition thermique.

Une confirmation de cette affirmation est donnée par le fait que lorsque l'on emploie le dibenzoyl-ferrocène (expériences 11, 13 et 34, tableau VI), les teneurs en fer sont beaucoup plus élevées que pour les essais correspondants avec le ferrocène. Ceci est attribué au fait que le dibenzoyl-ferrocène étant plus

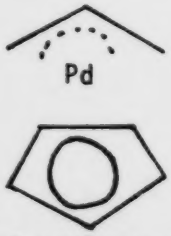
lourd est moins volatil que le ferrocène. On obtient donc une plus grande quantité de fer en dépit du fait que le dibenzoyl-ferrocène ne pénètre pas dans les pores de la ZSM5. A priori ce dépôt serait donc probablement entièrement externe dans ce cas.

En comparant les essais 28 et 29 ainsi que les essais 30 et 31, on note qu'une diminution de 550 à 300°C de la température de calcination a pour effet d'augmenter notablement la quantité de fer déposée.

Les essais 25 et 27 ont été faits en utilisant pour support le précurseur sodium de la zéolithe NaZSM5 non échangé. La comparaison avec les essais 24 et 26 respectivement indique que la forme acide fixe une quantité nettement supérieure de fer, confirmant ainsi l'interaction site acide-ferrocène.

Par ailleurs, l'échantillon préparé au cours de l'essai N° 6 (GL-1-47A) a été utilisé comme support pour une deuxième opération de dépôt par calcination. Cette deuxième opération est désignée comme l'essai N° 12 et l'échantillon produit est le GL-1-54. On voit que cette seconde opération a permis d'augmenter la teneur en fer de 2.75 à 4.50%. Ce résultat confirme que le plateau observé à la figure 1 ne correspond pas à une saturation de la zéolithe, donc à une limite imposée par la nature de l'échantillon, mais bien plutôt à un phénomène cinétique.

Le tableau VII donne les résultats correspondants obtenus avec le palladium. Dans ce cas, étant donné que le palladium ne forme pas de complexe analogue au ferrocène, nous avons commencé par un composé relativement voisin du ferrocène, le (η^3-allyl)(η^5-cyclopentadienyl)Pd.



Dans ce cas la proportion du Pd introduit dans le système qui s'est effectivement déposée est très importante comparée aux essais correspondants avec le ferrocène. Un résultat analogue a été obtenu avec un autre composé organique simple, l'acétate de palladium. Cette situation est encourageante étant donné le coût du Pd.

Tableau VII- Résultats obtenus par la méthode de calcination (Dépôt du Pd)

Essai no.	No. Réf.	Masse zéolithe (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)	Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Pd cible	% Pd P/P déposé	%C	%H	%N
				$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	Pentane							
1	GL-1-155A	2,13	LMZ-7	0,213	5,13	550	5	5	4,48	0,04	0,48	0
					"					0,04	0,48	0
*2	GL-1-155B	2,13	LMZ-7	0,213	5,13	550	5	5	4,75	0,05	0,36	0
										0,05	0,39	0
				$(CH_3CO_2)_2Pd$	THF							
3	GL-2-14	2	LMZ-7	0,210	5,5	550	5	5	4,75	0,23	0,52	0,07
										0,10	0,28	0,03
4	GL-2-58	5,34	AD-Z-44	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	12,86	550	5	5	4,1	0,11	0,35	0,01
										0,08	0,32	0,01

* Calcination sous-azote suivie d'une calcination à l'air

TABLEAU VIII - Résultats obtenus par la méthode de calcination (Dépôt du Ru)

Essai no.	No. Réf.	Masse zéolithe (g)	Zéolithe	Organo-métallique (g)	Solvant (ml)	Temp. Calcination °C	Durée de calc. (h)	% Ru cible	% Ru P/P déposé	%C	%H	%N
				$(C_5H_5)_2Ru$	THF							
1	GL-2-4	2	LMZ-7	0,229	5,5	550	5	5	2,55	0	0,54	0,14
				"						0,32	0,28	0,22
2	GL-2-13	2	LMZ-7	0,458	11	550	5	10	3,00	0,10	0,41	0,03
										0,25	0,32	0,08
3	GL-2-21	2	LMZ-7	dibenzoyl ruthenocene 0,435	benzène 11	550	5	5	3,43	0,19	0,61	0
										0,11	0,54	0
4	GL-2-25	1	LMZ-7	$(C_5H_5)_2$ Ru 0,115	THF 2,5	550	5	5	1,91	0,17	0,54	0
										0,22	0,84	0
5*	GL-2-26	1	LMZ-7	$(C_5H_5)_2$ Ru 0,115	THF 2,5	550	20	5	4,50	0,11	0,67	0
										0,12	0,69	0
6*	GL-2-33	5	AD-Z-44	$(C_5H_5)_2$ Ru 0,572	THF 12,5	550	20	5	2,64	0,16	0,56	0
										0,19	0,52	0,04
7*	GL-2-38	2	AD-Z-44$_T$	$(C_5H_5)_2$ Ru 0,229	THF 5,5	550	20	5	3,32	0,11	0,53	0
										0,24	0,49	0,04
8*	GL-2-39	2	AD-Z-44$_T$	$(MeC_5H_4)_2$ Ru 0,257	pentane 5,5	550	20	5	3,19	0,11	0,50	0
										0,14	0,42	0,01
9*	GL-2-42	2	AD-Z-44	$(C_5H_4COC_6H_5)$ Ru 0,435	benzène 11	550	20	5	4,00	0,10	0,40	0
										0,26	0,29	0,05

* Calcination lente
T zéolithe activé recalciné à 550°C

Tableau IX - Résultats obtenus par la méthode de calcination pour la préparation de catalyseurs mixtes (Calcination lente)

Essai No.	No. Référence	Masse zéol. (g)	Zéol. réf.	Organométallique (g)		Solvants (ml)		T° calc. °C	Durée	% Fe cible	% Pd cible	% Fe dép.	% Pd dép.
1	GL-2-106	4.8	AD-Z-44	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.24 g	pentane	5.8	550	20	2.5	2.5	1.41	2.12
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.399	ether	6.0						
2	GL-2-107	5.09	AD-Z-44	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.407	pentane	9.8	550	20	4	4	1.93	3.45
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.838								
3	GL-2-140	5	GL-2-55	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.1	pentane	2.5	550	20	4	1	1.86	0.8
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.838	ether	12.6						
4	GL-2-141	5	GL-2-55	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.4	pentane	9.8	550	20	1	4	0.69	3.33
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.167	ether	2.5						

Le tableau VIII donne le résultat d'essais effectués avec le ruthénocène. Les quantités de ruthénium déposées sont ici comparables à celles du fer obtenues avec le ferrocène.

Le tableau IX donne les caractéristiques de catalyseurs mixtes Fer + palladium/ ZSM5 préparés par la méthode de calcination. Dans ce cas les deux métaux sont déposés en une seule opération. On notera que les différences mentionnés antérieurement entre le Fe et le Pd sont encore observées ici. En effet pour les quatre catalyseurs présentés au tableau IX, les % de Pd déposés sont beaucoup plus proches des valeurs cibles que ceux du fer introduit avec le ferrocène.

3) Méthode d'adsorption en phase vapeur

On mélange mécaniquement l'organo-métallique et la zéolithe du type H-ZSM-5 dans un mortier en agathe. Lorsque le mélange est homogène, on le dépose dans un tube de verre que l'on scelle à la flamme sous vide. Le tube est placé par la suite dans un autoclave pour prévenir tout risque d'explosion et on chauffe très lentement jusqu'à la température nécessaire pour que l'organo-métallique se vaporise et se décompose thermiquement par la suite en présence de la zéolithe ne dépassant pas 550°C. Comme exemple, le ferrocène décompose à 300°C et le ruthénocène décompose à 500°C. Ces températures sont celles que nous avons choisies pour effectuer ces synthèses. Le mélange est gardé au four 24 h. Lorsque l'autoclave est refroidi la nacelle est déposée délicatement dans de l'azote liquide pour créer un vide dans la nacelle et éviter ainsi tout risque d'explosion. On peut alors ouvrir le tube. Le mélange zéolithe-organométallique décomposé est placé dans un creuset de porcelaine et calciné à 550°C, 5 heures à l'air pour enlever toute trace de matière organique.

Pour les produits sensibles à l'air, on effectue le mélange organo-métallique-zéolithe dans un schlenk et on transvide dans un tube schlenk muni d'un étranglement pour en faciliter le scellage sous vide avec la flamme. Par la suite nous suivons le même protocole que pour les organo-métalliques non sensibles à l'air.

Tableau X – Catalyseurs contenant du Ruthenium et préparés par adsorption en phase vapeur

Essai no.	No. réf.	zéolithe (g)	Réf. zéolithe	Organométallique (g)	t° décomposition °C	t° calcination °C	%Ru cible	%Ru déposé	%C	%H	%N
1	GL-2-124A	3	AD-Z-44	$(MeC_5H_4)_2$ Ru 0.077	500	550	1	0.93			
2	GL-2-124B	3	"	" 0.231	500	550	3	2.73			
3	GL-2-124C	3	"	" 0.385	500	550	5	4.30			
4	GL-2-124D	3	"	" 0.539	500	550	7	6.15			
5	GL-2-129A	3	"	$(C_5H_5)_2$ Ru 0.069	500	550	1	0.96			
6	GL-2-129B	3	"	" 0.206	500	550	3	2.65			
7	GL-2-129C	3	"	" 0.343	500	550	5	4.50			
8	GL-2-129D	3	"	" 0.481	500	550	7	6.40			
9	GL-2-132A	3	"	$(C_6H_5COC_5H_4)_2$ Ru 0.129	500	550	1	0.98			
10	GL-2-132B	3	"	" 0.39	500	550	3	2.68			
11	GL-2-132C	3	"	" 0.651	500	550	5	4.30			
12	GL-2-132D	3	"	" 0.912	500	550	7	6.17			
13	GL-2-133A	3	"	$[(C_6H_5)(C_5H_4)]_2$ Ru 0.114	500	550	1	0.93			
14	GL-2-133B	3	"	" 0.342	500	550	3	2.63			
15	GL-2-133C	3	"	" 0.569	500	550	5	4.40			
16	GL-2-133D	3	"	" 0.798	500	550	7	6.26			
17	GL-2-134A	1	GL-2-55	$(C_5H_5)_2$ Ru 0.114	300	-	5	4.17	6.04	0.56	
18	GL-2-134B	1	"	$(MeC_5H_4)_2$ Ru 0.128	300	-	5	4.73	6.82	0.64	
19	GL-2-134C	1	"	$(C_6H_5COC_5H_4)_2$ Ru 0.217	300	-	5	4.05	11.65	0.71	
20	GL-2-134D	1	"	$[(C_6H_5)(C_5H_4)]_2$ Ru 0.190	300	-	5	4.20	10.49	0.55	

Résultats obtenus avec la méthode d'adsorption en phase gazeuse

Le tableau X donne une série de résultats obtenus pour le dépôt du ruthénium sur la ZSM-5 par la méthode AOPG utilisent différents composés de type ruthénocène. On remarquera que la quasi totalité du ruthénium introduit est retrouvée sur le catalyseur, quel que soit le composé organométallique employé dans la préparation. On pourra par exemple comparer l'essai No 7 du tableau X avec les essais No 1, 4, 6 ou 7 du tableau VIII pour réaliser que la méthode AOPG donne dans tous les cas comparables un meilleur rendement pour la fixation du ruthénium.

Les essais 17 à 20 du tableau X ont été effectués à la température de 300°C donc au-dessous de la température de décomposition des organométalliques employés. On notera dans ce cas que l'analyse élémentaire indique des teneurs en carbone et en H élevées révélant que certains des ligands organiques du ruthénium sont encore présents dans le catalyseur. La méthode AOPG pourrait donc être utilisée pour la préparation des catalyseurs de type "ancrés" (anchored catalysts) qui sont susceptibles de conserver certaines des propriétés catalytiques du complexe en solution. La méthode AOPG pourrait donc devenir une méthode très générale pour la préparation de tels catalyseurs "hétérogénéisés".

Le tableau XI présente des résultats analogues obtenus avec le Palladium. Les rendements des dépôts demeurent excellents même aux teneurs les plus élevées.

D'excellents résultats sont également obtenus avec le rhodium en particulier lorsque ce résultat est introduit sous forme de son acétylacétonate (tableau XII), avec le molybdène sous forme de son composé tétraallyle (tableau XIII) et avec le cobalt introduit sous forme de cobaltocène (tableau XIV).

Même si le projet initial ne devrait porter que sur les catalyseurs bifonctionnels métal/ZSM5, il nous a paru intéressant de tester l'applicabilité de la méthode AOPG pour le dépôt simultané de deux métaux. Des résultats de ce type sont présentés au tableau XV pour les dépôts Fer + palladium, au tableau XVI pour les binaires ruthénium + palladium, au tableau XVII pour les systèmes cobalt + molybdène, au tableau XVIII pour les mélanges fer + rhodium et au tableau XIX pour les catalyseurs

Ruthenium + Rhodium. Dans tous les cas les rendements sont excellents et la méthode AOPG permet de contrôler correctement la proportion des deux métaux dans le catalyseur.

La comparaison des tableaux IX et XV correspondant au binaire Fe + Pd déposé par la méthode de calcination et la méthode AOPG respectivement, indique la supériorité de cette dernière méthode de préparation.

Tableau XI – Catalyseurs contenant du palladium et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. référence	Zéolithe (g)	Réf. Zéolithe	Organométallique(g)	T° décomp. °C	T° calcination °C	% Pd cible	% Pd déposé
1	GL-2-178A	4	GL-2-136	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$ 0.080	300	550	1	0.94
2	GL-2-178B	4	"	" 0.240	300	550	3	2.94
3	GL-2-178C	4	"	" 0.400	300	550	5	4.50
4	GL-2-178D	4	"	" 0.560	300	550	7	6.80

Tableau XII – Catalyseurs contenant du rhodium et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. référence	Zéolithe (g)	Réf. zéolithe	Organométallique (g)		T° dec. °C	T° calc. °C	% Rh cible	% Rh déposé
1	GL-2-112	5	AD-Z-44	$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.972	300	500	5	4.27
2	GL-2-115	5	AD-Z-44	$RhCl(CO)(Ph_3P)_2$	1.679	300	550	5	4.03
3	GL-2-156A	4	GL-2-136	$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.156	300	550	1	0.99
4	GL-2-156B	4	GL-2-136	"	0.467	300	550	3	2.90
5	GL-2-156C	4	GL-2-136	"	1.089	300	550	7	6.2

Tableau XIII - Catalyseurs contenant du molybdène et préparés par adsorption en phase vapeur

No Essai	No Réf.	Support (2) (g)	Réf. du support	Organométallique (g)	t^{o}dec °C	t^{o}calc °C	%Mo cible	%Mo déposé
1	GL-2-118A	Gel de silice 5	---	$(C_3H_5)_4$ Mo 0,124	300	500	0,9	0,83
2	GL-2-118B	Gel de silice 5	---	" 0,627	300	500	7	6,94
3	GL-2-120	Zéolithe H-ZSM-5 5	ANZ-44	" 0,678	300	550	5	4,51
4	GL-2-176A	" 4	GL-2-136	" 0,108	300	560	1	1,00
5	GL-2-176B	" 4	"	" 0,325	300	550	3	2,95
6	GL-2-176C	" 4	"	" 0,542	300	550	5	4,80
7	GL-2-176D	" 4	"	" 0,759	300	550	7	6,50

Tableau XIV - Catalyseurs contenant du cobalt et préparés par adsorption en phase vapeur

No essai	No. référence	Zéolithe (g)	réf. zéolithe	Organométallique (g)		T° dec. °C	T° calc. °C	% Co cible	% Co déposé
1	GL-2-180A	4	GL-2-169	$(C_5H_5)_2Co$	0.128	500	550	1	0.99
2	GL-2-180B	4	"	"	0.385	500	550	3	2.99
3	GL-2-180C	4	"	"	0.642	500	550	5	4.60
4	GL-2-180D	4	"	"	0.898	500	550	7	6.31

Tableau XV - Catalyseurs mixtes contenant du fer et du palladium et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. référence	Masse zéol.(g)	zéolithe	Organométallique	(g)	T° déc. °C	T° calc. °C	% Fe cible	% Pd cible	% Fe dép.	% Pd dép.
1	GL-2-149A	5	GL-2-136	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.4	300	550	1	4	0.92	3.57
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.17						
2	GL-2-149B	5	GL-2-136	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.34	300	550	2	3.6	1.83	3.19
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.33						
3	GL-2-149C	5	GL-2-136	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.1	300	550	4	1	3.65	0.83
				$(C_5H_5)_2Fe$	0.67						

Tableau XVI - Catalyseurs mixtes contenant du palladium et du ruthénium et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. réf.	Zéolithe (g)	Réf. zéolithe	Organométallique (g)		T° déc. °C	T° calc. °C	% Pd cible	% Ru cible	% Pd déposé	% Ru déposé
1	GL-2-179A	4	GL-2-169	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.320	500	550	4	1	3.49	0.99
				$(C_5H_5)_2Ru$	0.092						
2	GL-2-179B	4	"	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.240	500	550	3	2	2.55	1.86
				$(C_5H_5)_2Ru$	0.183						
3	GL-2-179C	4	"	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.160	500	550	2	3	1.66	2.75
				$(C_5H_5)_2Ru$	0.275						
4	GL-2-179D	4	"	$(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$	0.080	500	550	1	4	0.75	3.84
				$(C_5H_5)_2Ru$	0.366						

Tableau XVII - Catalyseurs mixtes contenant du cobalt et du molybdène et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. référence	Zéolithe (g)	Réf. zéol.	Organométallique (g)		T° déc. °C	T° calc. °C	% Co cible	% Mo cible	% Co déposé	% Mo déposé
1	GL-2-181A	4	GL-2-169	$(C_5H_5)_2Co$	0.512	500	550	4	1	3.74	0.90
				$(C_3H_5)_4Mo$	0.108						
2	GL-2-181B	4	"	$(C_5H_5)_2Co$	0.384	500	550	3	2	2.81	1.55
				$(C_3H_5)_4Mo$	0.216						
3	GL-2-181C	4	"	$(C_5H_5)_2Co$	0.256	500	550	2	3	1.86	2.77
				$(C_3H_5)_4Mo$	0.324						
4	GL-2-181D	4	"	$(C_5H_5)_2Co$	0.128	500	550	1	4	0.97	3.83
				$(C_3H_5)_4Mo$	0.432						

Tableau XVIII - Catalyseurs mixtes contenant du fer et du rhodium et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. réf.	Zéolithe (g)	Réf. zéol.	Organométallique (g)		T° déc. °C	T° calc. °C	% Fe cible	% Rh cible	% Fe dép.	% Rh dép.
1	GL-2-158A	4	GL-2-136	$(C_5H_5)_2Fe$	0.133	300	550	1	4	0.80	3.61
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.622						
2	GL-2-158B	4	"	$(C_5H_5)_2Fe$	0.533	300	550	4	1	3.61	0.95
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.156						
3	GL-2-158C	4	"	$(C_5H_5)_2Fe$	0.266	300	550	2	3	1.69	2.65
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.467						
4	GL-2-158D	4	"	$(C_5H_5)_2Fe$	0.4	300	550	3	2	2.58	1.90
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.312						

Tableau XIX - Catalyseurs mixtes contenant du ruthenium et du rhodium et préparés par adsorption en phase vapeur

No. essai	No. Réf.	Zéolithe (g)	Zéolithe	Organométallique (g)		T° déc. °C	T° calc. °C	% Ru cible	% Rh cible	% Ru dép.	% Rh dép.
1	GL-2-157A	4	GL-2-136	$(C_5H_5)_2Ru$	0.092	300	550	1	4	0.78	3.35
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.622						
2	GL-2-157B	4	"	$(C_5H_5)_2Ru$	0.366	300	550	4	1	3.60	0.75
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.156						
3	GL-2-157C	4	"	$(C_5H_5)_2Ru$	0.183	300	550	2	3	1.60	2.57
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.467						
4	GL-2-157D	4	"	$(C_5H_5)_2Ru$	0.275	300	550	3	2	2.46	1.60
				$Rh(C_5H_7O_2)_3$	0.312						

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES CATALYSEURS

1. Techniques d'analyse élémentaire 61
   1.1 Emissions X et γ induites par les protons (PIXGE) 61
   1.2 Analyse par absorption atomique 62
   1.3 Analyse par fluorescence-X 64
2. Diffraction des rayons-X 65
3. Infrarouge de pyridine adsorbée 72
4. Spectroscopie des photoélectrons (ESCA) 91
   4.1 Mode opératoire 91
   4.2 Résultats et interprétation 94

Différentes techniques employées pour l'analyse et la caractérisation des catalyseurs et des supports sont décrites dans ce chapitre et les résultats y sont aussi présentés. Comme il a déjà été mentionné, une partie de ces résultats fait l'objet de publications récentes données en annexes.

Les techniques employées sont d'une part des méthodes d'analyse élémentaire et d'autre part des techniques permettant de caractériser le catalyseur fini, telles que la diffraction des rayon-X, l'analyse infra-rouge de la pyridine adsorbée et la spectroscopie des photoélectrons (ESCA).

1. Techniques d'analyse élémentaire

1.1 Emissions X et γ induites par les protons (PIXGE)

En collaboration avec le professeur I.M. Szöghy du département de Physique de l'Université Laval, nous avons mis au point les conditions de l'analyse par PIXGE des zéolithes, employant l'accélérateur Van de Graaff de l'université. La publication donnée à l'annexe indique le détail de la méthode d'analyse ainsi que ses performances.

Le principe de la méthode consiste à bombarder un échantillon de zéolithe avec un faisceau de protons d'énergie 4 MeV et à détecter simultanément les émissions γ et X à l'aide de deux détecteurs.

L'analyse des rayonnements-γ permet une détermination quantitative des éléments principaux (Al, Si, Na et B) alors que celle des rayons-X émis est susceptible de fournir l'analyse quantitative simultanée d'environ vingt-cinq métaux traces en une seule manipulation. Dans notre cas nos analyses ont porté spécifiquement

sur les éléments suivants: Fe, Zn, Br, Sr, Zr, Ba, Cs, Pb, Rb et Pd.

L'analyse par PIXGE a essentiellement été utilisée pour la caractérisation des zéolithes employées comme supports et de leur précurseurs. Les résultats figurent au tableau XX. Le sodium n'est détecté que sur les précurseurs et dans ce cas les rapports (Al/Na) voisins de 1 indiquent que l'opération de lavage du précurseur a été effectuée correctement. En effet sur un échantillon lavé le sodium doit être essentiellement présent sous forme de contreions à raison d'un ion Na^+ par atome d'aluminium. Les faibles teneurs en brome observées indiquent aussi une opération de lavage efficace. On remarquera que ni le brome ni le sodium ne sont détectés sur les formes activées ce qui indique aussi que les opérations conduisant à l'activation de la zéolithe (échange ionique, lavage et calcination) permettent bien d'éliminer la totalité du sodium et de la base TPA Br encore présente dans les pores de la zéolithe. Les seules autres impuretés détectées sont le fer et le zirconium.

1.2 Analyse quantitative par absorption atomique

Le fer, l'aluminium, le cobalt et le silicium sont les quatre principaux éléments que nous avons analysés par absorption atomique.

Sachant que la limite de détection est 0,12 ppm pour le fer, 1 ppm pour l'aluminium, 1,8 ppm pour le silicium et 0.15 pour le cobalt, nous avons donc préparé les digestions en conséquence pour minimiser le plus possible notre marge d'erreur.

Pour dissoudre la zéolithe, on pèse entre 20 et 100 mg de solide que l'on digère dans une solution de 25 ml de HCl 10% et 1 ml de HF concentré à 60^oC durant 6 heures ou toute une nuit. La digestion s'effectue avec agitation dans des contenants en nalgène fermés hermétiquement pour qu'il n'y ait pas d'évaporation ni de contamination. On laisse refroidir les solutions à température de la pièce et on les transfère dans des fioles jaugées en nalgène de 100 ml où on complète le volume avec de l'eau déminéralisée. L'échantillon est maintenant prêt à être analysé sur l'appareil.

Tableau XX: Résultats de l'analyse élémentaire des échantillons de ZSM-5

Echantillon	Na-LMZ-7	H-LMZ-7	Na-ADZ-44	H-ADZ-44*	H-LMZ-13	GL-2-76*
Q (µC)	4	6	6	-	17	-
t (min)	10	10	11	-	30	-
% Si pds	45,06 ±0,21	45,48 ±0,15	45,07 ±0,17	43,38 ±0,74	46,14 ±0,09	43,02 ±0,6
% Al pds	1,23 ±0,05	1,24 ±0,04	1,16 ±0,04	1,13 ±0,01	0,11 ±0,02	0,06 ±0,01
% Na pds	0,92	<0,014	1,06 ±0,02	-	<0,014	0,007 ±0,004
$(Si/Al)_{atom.}$	35,2 ±1,7	35,2 ±1,3	37,3 ±1,4	38,4 ±1,0	400 ±70	700 ±100
$(Al/Na)_{atom.}$	1,14 ±0,7	-	0,93 ±0,05	-	-	-
Fe(ppm)	180	200	100	180	150	300 ±100
Zr(ppm)	210	250	260	210	250	
Br(ppm)	50	-	40	-	-	-

*Ces deux zéolithes ont été caractérisées par absorption atomique

Toutes les analyses ont été effectuées sur un appareil Perkin-Elmer, à lecture digitale no. 2380. Les solutions standards ont été préparées à partir de solutions commerciales de 1000 ppm. Pour doser le fer et le cobalt, nous avons utilisé un brûleur acétylène-air et une courbe de calibration entre 0 et 5 ppm. Pour les analyses du silicium et de l'aluminium, nous avons utilisé un brûleur acétylène-oxyde nitreux et une courbe de calibration se situant entre 0 et 150 ppm pour le silicium et de 0 à 50 ppm pour l'aluminium.

1.3 Analyse quantitative par fluorescence-X (15,16)

Les déterminations du ruthénium, du palladium, du rhodium, du cobalt et du molybdène ont été effectuées au laboratoire du professeur I.M. Szöghy (Département de physique de l'Université Laval) avec un appareil à fluorescence-X en utilisant une source annulaire de ^{241}Am avec dysprosium comme cible secondaire en mode d'excitation directe.

Pour ce genre d'analyse, il n'est pas nécessaire de déshydrater préalablement le catalyseur. Pour faire la courbe d'étalonnage, nous avons mélangé mécaniquement de 1 à 7% P/P de $(NH_4)_2\ PdCl_4$ dans le cas du palladium, de 1 à 7% P/P de $Ru\ Cl_3\ .\ 3H_2O$ dans le cas du ruthénium, de 1 à 7% P/P d'acétylacétonate de rhodium (III) dans le cas du rhodium et de 1 à 7% P/P de MoO_3 dans le cas du molybdène. A partir de ces courbes de calibration, nous avons déterminé la concentration de métal déposé dans les zéolithes traitées.

L'avantage de la fluorescence-X par rapport à l'absorption atomique réside dans la rapidité et la facilité de la mesure, par contre l'absorption atomique est une méthode plus précise. Dans le cas de l'absorption atomique l'erreur expérimentale relative est comprise entre 1 et 2% alors qu'elle est de 1 à 3% avec la fluorescence-X.

L'ensemble des résultats obtenus par fluorescence-X et par absorption atomique est présenté pour tous les catalyseurs préparés (136) aux tableaux IV à XIX.

2. Diffraction des rayons-X

L'utilisation de la diffraction des rayons-X pour la caractérisation des supports a été décrite au chapitre précédent. On présente ici les mesures effectuées avec les catalyseurs M/ZSM-5 calcinés qui par comparaison avec les spectres des supports permettent de détecter la présence des oxydes des métaux déposés. Dans certains cas où les raies de ces oxydes apparaissent comme suffisamment larges, on a utilisé la technique de l'élargissement des raies (XLBA) pour calculer une dimension moyenne pour les particules de ces oxydes.

Comme précédemment les spectres de diffraction des rayons-X ont été enregistrés à l'aide d'un appareil PHILLIPS muni d'une source PW010 et d'un goniomètre PW1050. C'est la raie K_α du cuivre (1.5418Å) qui a été utilisée.

Quelques spectres typiques ont été reproduits aux figures 2 à 5. La figure 2 donne par exemple en plus du spectre du support H-LMZ7 ceux de quatre échantillons de catalyseurs au fer préparés par la méthode de calcination. Les échantillons GL-1-134 et Gl-1-117 correspondent à des échantillons préparés à partir de ferrocène et comportent respectivement 1.8 et 5.0% de fer. Aucun de ces deux spectres n'indique la présence d'oxyde de fer. Par contre les spectres des échantillons GL-1-145 et GL-1-79 préparés à l'aide de dibenzoylferrocène montrent deux raies qui ne figurent pas dans le spectre du support. Ces deux raies correspondent précisément aux deux raies principales de la phase α-Fe_2O_3 situées à $2\Theta = 33.12$ et 35.62^o. Ces spectres montrent que l'état de dispersion de l'oxyde de fer α-F_2O_3 est très différent sur les deux séries de catalyseurs: sur les catalyseurs préparés à partir de ferrocène le fer est beaucoup mieux dispersé et ne comporte essentiellement pas de particules d'oxyde de diamètre supérieur à 50Å.

La figure 3 donne les spectres d'un autre support (ADZ-44) ainsi que de deux catalyseurs. Le catalyseur GL-2-31-C est un catalyseur au fer (4.0% Fe/H-ADZ-44) préparé par la méthode de calcination, à partir de ferrocène mais avec une vitesse de montée en température plus petite (voir tableau VI) que celle des catalyseurs GL1-134 et GL1-117 dont les spectres sont donnés à la figure 2. Le fait qu'aucune

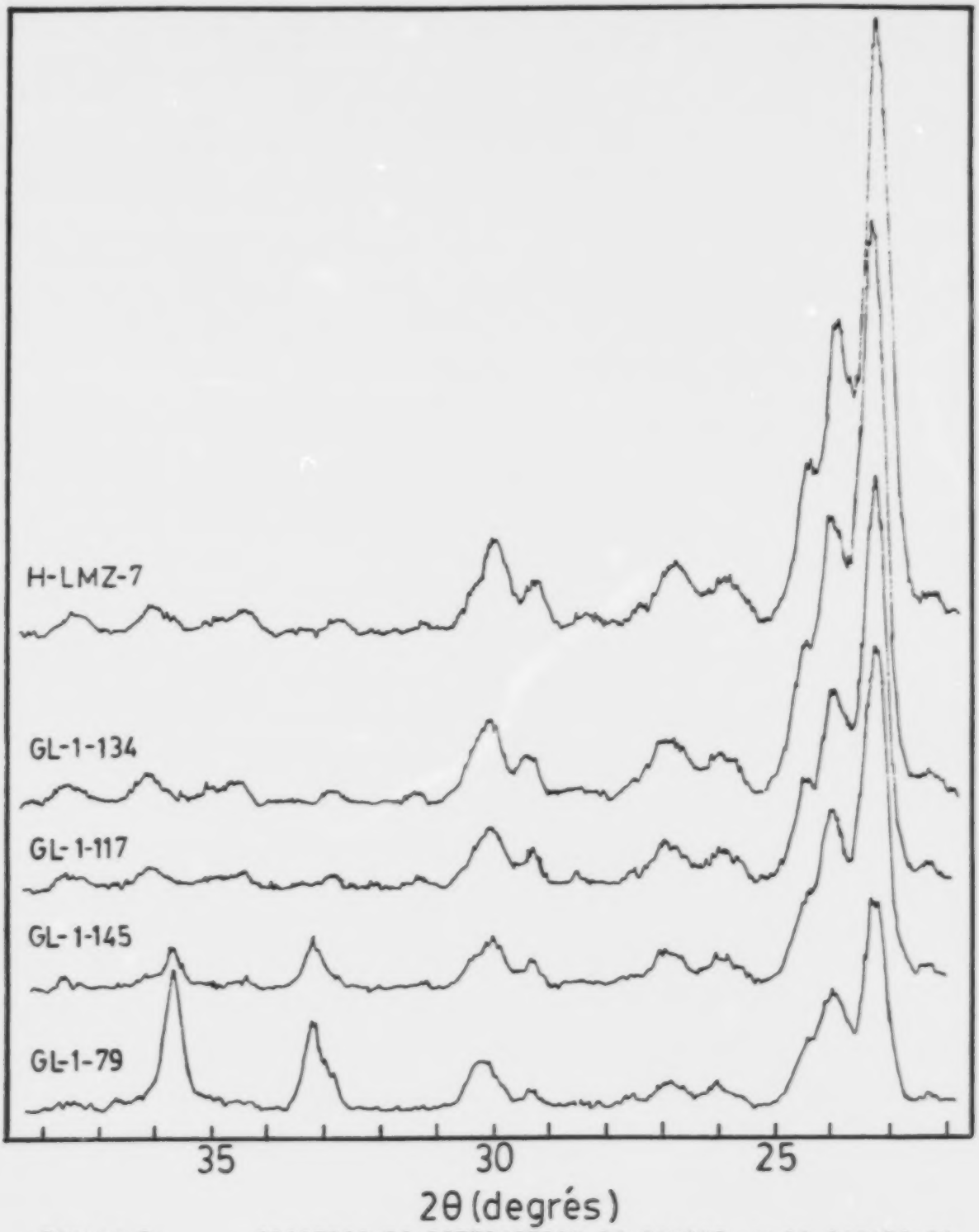


FIGURE 2: SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS -X DE DEPOTS DE FER PREPARES A PARTIR DU FERROCENE (GL-1-134, GL-1-117) ET DU DIBENZOYL-FERROCENE (GL-1-145, GL-1-79) ET, DU SUPPORT ZSM-5, H-LMZ-7

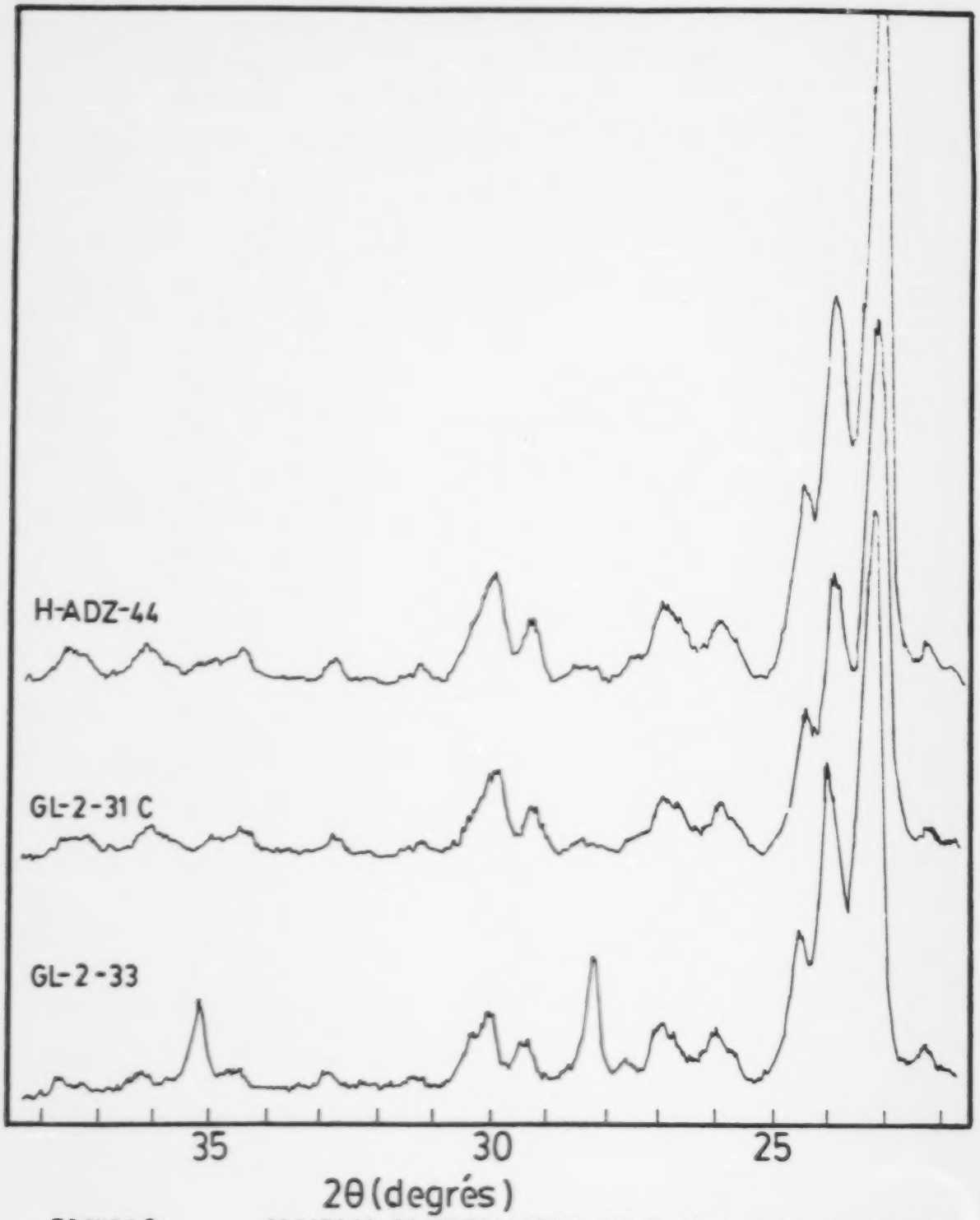


FIGURE 3: SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS-X DU DEPOT DE FER PREPARE A PARTIR DU FERROCENE, GL-2-31C, AVEC CALCINATION LENTE ET DU DEPOT DE RUTHENIUM GL-2-33 ET DU SUPPORT ZSM-5: H-ADZ-44

raie de diffraction d'un oxyde de fer n'apparaît dans ce spectre indique que la calcination lente ne conduit à une diminution importante de la dispersion de l'oxyde de fer. L'échantillon GL-2-33 (figure 3) est un catalyseur à base de ruthénium (2.6% Ru/ADZ44) préparé par la méthode de calcination à partir de ruthénocène. Les deux pics à $2\Theta = 28.15$ et 35.20^{o} correspondent aux raies principales de l'oxyde RuO_2.

La figure 4 compare le spectre du support H-ADZ-44 avec celui du catalyseur au palladium GL-2-58 (4.1% Pd/H-ADZ-44). Ce catalyseur a été préparé par la méthode de calcination à partir d'allylcyclopentadienyl de palladium. Les raies principales de l'oxyde PdO sont situées à $2\Theta = 33.9^{o}$ (100%) et 33.5^{o} (33%). Une raie secondaire de l'oxyde PdO est également située à $2\Theta = 42.0$ (20%). On voit sur la figure 4 que les raies de l'oxyde PdO sont présentés dans le spectre du catalyseur GL-2-58 et qu'elles sont sensiblement élargies. La largeur de ces raies peut être utilisée pour calculer une taille moyenne des cristallites de l'oxyde par la formule de Sherrer (152):

$$d = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \Theta} \qquad (1)$$

où d est la dimension moyenne des cristallites exprimée en Å, λ la longueur d'onde de la raie K_α du cuivre (1.542Å), β la largeur angulaire à mi-hauteur corrigée du pic de diffraction à l'angle Θ.

Les valeurs de d calculées pour les échantillons dont les spectres sont présentés aux figures 2 à 4 sont données au tableau XXI.

La figure 5 présente quelques-uns des spectres des échantillons de ruthénium des séries GL2-129, GL2-124, GL2-153 et GL2-132 (voir tableau X). Ces séries correspondent à des catalyseurs au ruthénium préparés à l'aide de diverses ruthènocènes substitués, par la méthode d'adsorption en phase gazeuse. Tous ces spectres indiquent la présence de l'oxyde RuO_2 ($2\Theta = 28.15$ et 25.0^{o}) avec des dimensions de cristallites supérieures à 300Å étant donné que les raies de l'oxyde n'apparaissent pas comme élargies par rapport aux spectres de standards de l'oxyde de ruthénium.

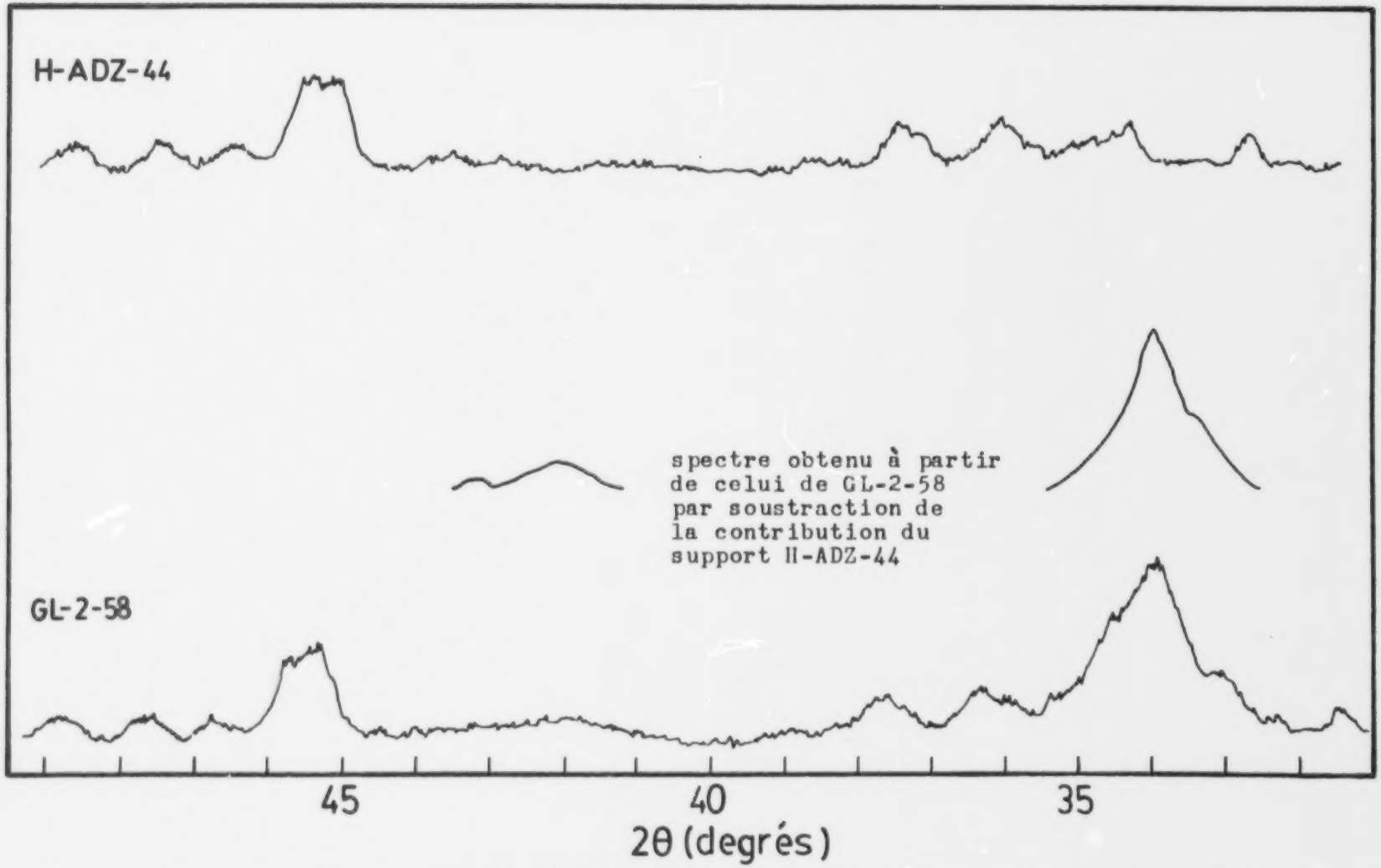


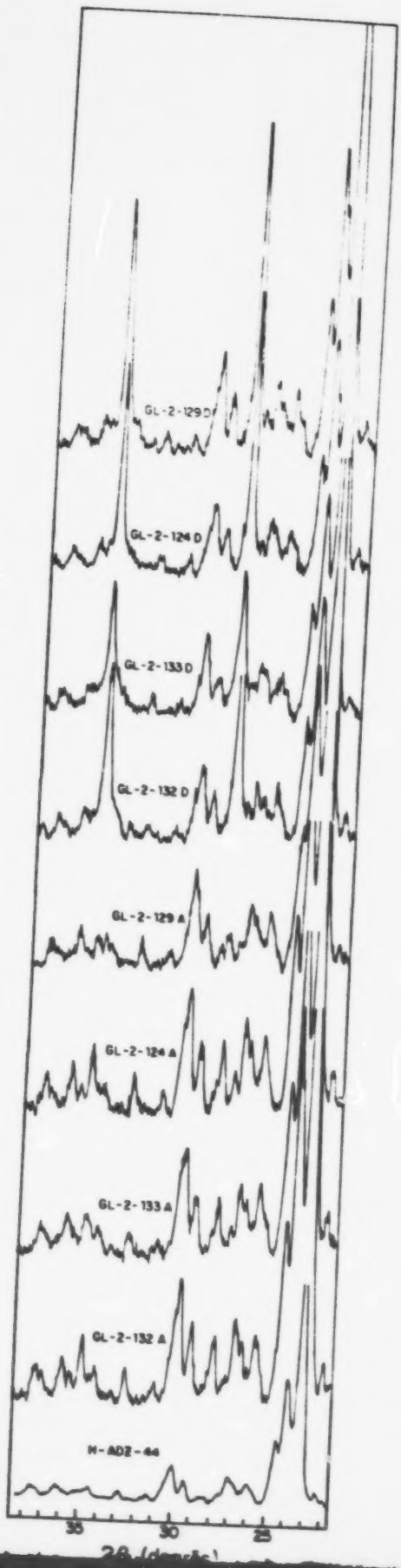
FIGURE 4: SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS-X DU DEPOT DE PALLADIUM, GL-2-58, ET DU SUPPORT ZSM-5: H-ADZ-44

Catalyseur	Organométallique	2θ (degré)	Taille >(Å)	Composé
GL-1-134 (1,8 % Fe/H-LMZ-7)	Ferrocène	Ø	-	-
GL-1-117 (5,0 % Fe/H-LMZ-7)	"	Ø	-	-
*GL-2-31C (4,0 % Fe/H-ADZ-44)	"	Ø	-	-
GL-1-145 (4,6 % Fe/H-LMZ-7)	Dibenzoyl-Ferrocène	35,54 33,05	330 273	α-Fe_2O_3
GL-1-79 (15,8 % Fe/H-LMZ-7)	"	35,13 33,17	255 270	α-Fe_2O_3
GL-2-33 (2,6 % Ru/H-ADZ-44)	Ruthénocène	28,14 35,24	341 330	RuO_2
GL-2-58 (4,1 % Pd/H-ADZ-44)	(η-allyl)-(η-cyclopentadienyl)Pd	42,0 34,0	80 -	PdO

*: préparé avec une montée lente de la température de calcination

Tableau XXI: *RESULTATS TIRES DES SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS-X D'ECHANTILLONS DE Fe, Ru OU Pd DEPOSES SUR H-ZSM-5*

FIGURE 5


GL-2-129D
GL-2-124D
GL-2-133D
GL-2-132D
GL-2-129A
GL-2-124A
GL-2-133A
GL-2-132A
M-ADZ-44
35
30
25

3. Infra Rouge de pyridine adsorbée

Un grand nombre des échantillons de catalyseurs préparés dans ce travail a fait l'objet d'une détermination du spectre infra rouge de la pyridine adsorbée. Ces spectres permettent de caractériser la distribution des sites acides en sites de Lewis et sites de Bronsted. Par un bilan des cations aluminium utilisant l'information relative au rapport Si/Al dérivée de l'analyse élémentaire on peut calculer à partir de ces spectres une estimation de la concentration des cations par exemple Fe^{2+} ayant substitués les protons de la zéolithe.

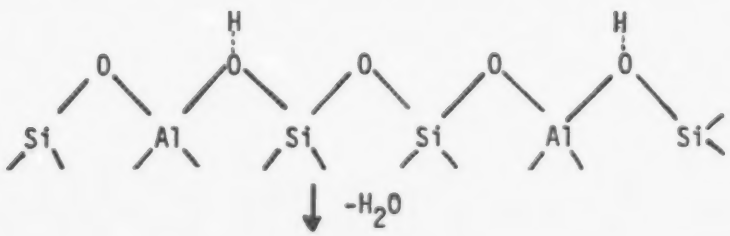
Principe de la méthode

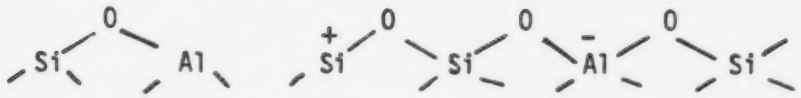
L'analyse infra rouge est utilisée pour caractériser les sites acides des zéolithes (17,18). On distingue généralement deux vibrations attribuées aux groupes hydroxyls, -OH, dans la région caractéristique 3000-4000 cm^{-1}, l'une à 3740 cm^{-1}, l'autre vers 3600 cm^{-1}. La première est attribuée aux hydroxyls terminaux nécessaires pour compléter le réseau cristallin et, donc présents à la surface externe des cristallites. Les hydroxyls de type silanol Si-OH, associés à des impuretés de silice amorphe peuvent aussi être à l'origine de cette vibration. La seconde vibration appartient aux protons associés à l'aluminium. Cette vibration caractérise les sites acides, actifs en catalyse.

Dans le cas où le contre-ion est un cation, d'autres vibrations peuvent apparaître en raison de la décomposition des molécules d'eau du complexe hydraté de l'ion métallique, lors du traitement thermique. La réaction est la suivante:

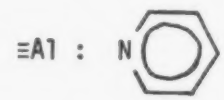
$$M^{n+}(H_2O)_m \longrightarrow M^{n+}(H_2O)_{m-p}(OH)_p^- + pH^+$$

Lors de la calcination de la forme ammonium, un traitement thermique (trop riguoureux) conduit à la formation de sites de Lewis par déshydroxylation:

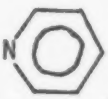




En général, la déshydroxylation commence à des températures où la déammonition n'est pas complétée. Ce phénomène est donc inévitable lors de l'activation de la zéolithe. Védrine et al. (19) ont montré qu'il a lieu à partir de 400°C sur ZSM-5 et qu'il est complet à 900°C. Babu et al. (20) ont observé, par diffraction de rayons-X, que la destruction du réseau de la ZSM-5 apparaît entre 850 et 1050°C. L'acidité de la zéolithe et par conséquent son activité catalytique sont affectées par ce traitement. Il est donc important de pouvoir évaluer l'ampleur de la déshydroxylation. Or, l'étude des spectres infra rouge de la pyridine chimisorbée permet de distinguer les deux types de sites acides. En effet, les divers états et modes de liaison de la pyridine sont caractérisés par des bandes infra rouges très bien résolues, contrairement à l'ammoniac par exemple. Ainsi la base organique, aux propriétés donneur d'électrons, forme une liaison à caractère covalent avec un site de Lewis. Ainsi, avec l'aluminium tricoordonné, on a:



Cette pyridine est caractérisée par une bande IR dans la région 1446-1457 cm^{-1}. De la même façon, la pyridine coordonnée aux cations métalliques possède une vibration entre 1439 et 1450 cm^{-1} (18). Par ailleurs, elle forme un ion pyridinium quand elle interagit avec les protons acides (sites de Bronstedt):



Cet état est caractérisé par une bande à 1545 cm^{-1}. Une troisième bande, à 1480-1490 cm^{-1} appartient aux deux types de sites.

Procédure expérimentale

Quatre des spectres (présentés au tableau XXII) ont été obtenus par Madame S. Nahar-Ahmed lors de son voyage au Pittsburgh Energy Technology Center (PETC). La cellule I.R. utilisée pour ces essais a été décrite par ce chercheur (21) et les détails de la procédure expérimentale suivie sont donnés par A. Mahay (22).

Deux cellules I.R. légèrement différentes de celles du PETC ont été construites à l'Université Laval, la dernière version pouvant contenir jusqu'à quatre échantillons. Cette cellule est amovible et peut être connectée à une rampe à vide. On y place des osties (wafers) très minces comportant 10 mg de catalyseur pour 13 cm de diamètre.

Ces osties sont chauffées in situ à 450°C sous vide et refroidies à température ambiante. Un premier spectre infra rouge est alors enregistré avant l'adsorption de la pyridine. Celle-ci s'effectue à température ambiante. La pyridine physisorbée est alors éliminée par un chauffage à 150°C pour une nuit sous un vide meilleur que 10^{-4} Torr. Un second spectre infra rouge est alors enregistré à température ambiante sur un spectrophotomètre Beckman IR-4250.

Résultats

Les figures 5 à 8 donnent quelques exemples de spectres. Ceux des figures 5 et 6 correspondent aux régions caractéristiques des hydroxyles (3000-4000 cm^{-1}) pour le support H-LMZ-7 et les trois catalyseurs au fer GL-1-134, GL-1-117 et GL-1-145. Dans les quatre cas le spectre A correspond au solide avant adsorption de pyridine et le spectre B après adsorption de pyridine. Les spectres A comportent deux bandes d'hydroxyles localisées à 3730 et 3605 cm^{-1}. La disparition, après adsorption de pyridine, de la bande à 3605 cm^{-1} confirme la disparition des OH associés à l'aluminium qui constituent donc des sites acides de Bronsted forts. Par contre, les OH associés à la silice correspondant à la vibration à 3730 cm^{-1} sont peu acides et n'interagissent pas avec la pyridine.

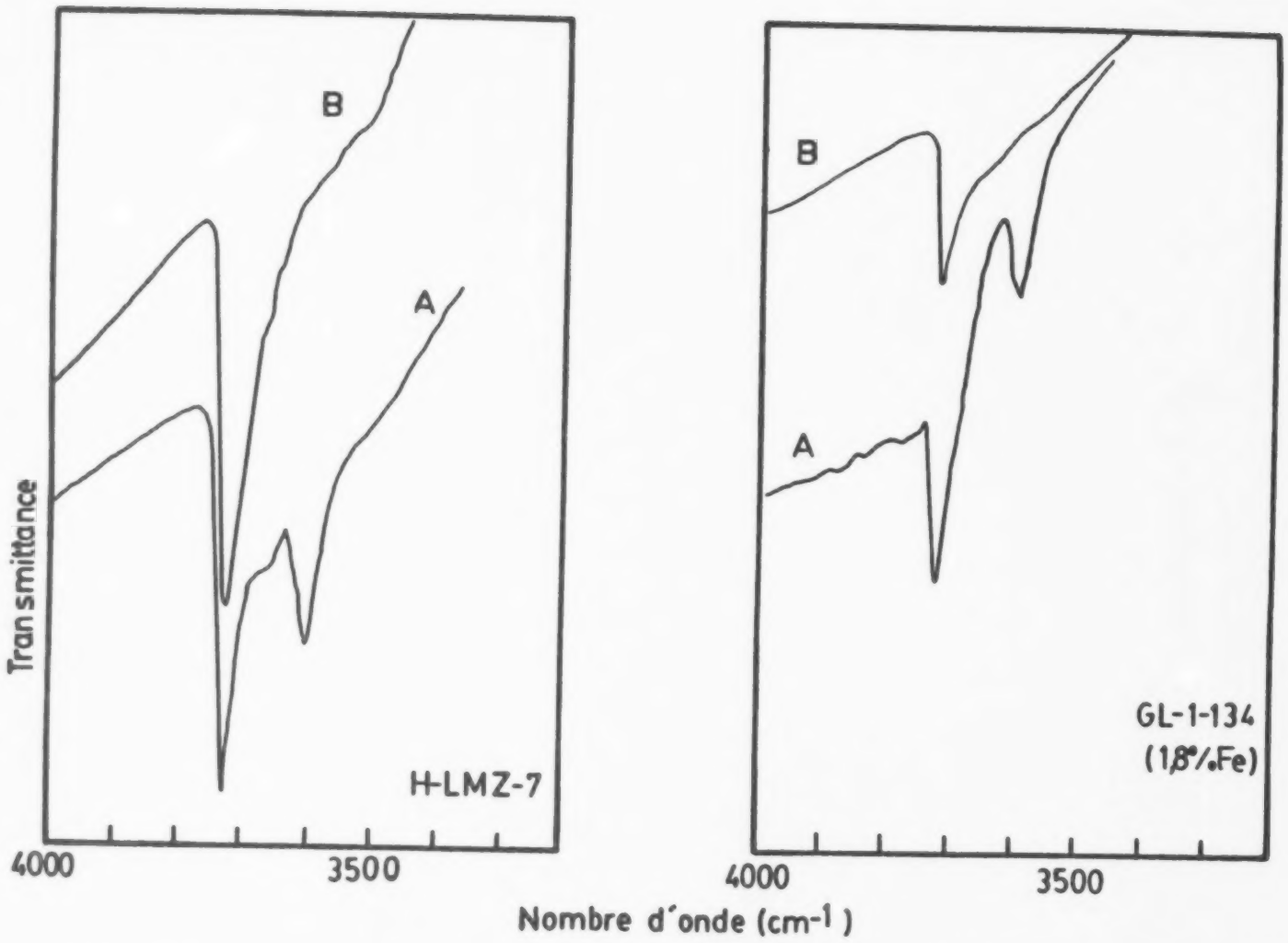


FIGURE 5: SPECTRES INFRA-ROUGE DES GROUPES -OH DE LA ZEOLITHE AVANT (A) ET APRES (B) ADSORPTION DE PYRIDINE SUR LE SUPPORT ZEOLITHIQUE H-LMZ-7, ET L'ECHANTILLON, GL-1-134

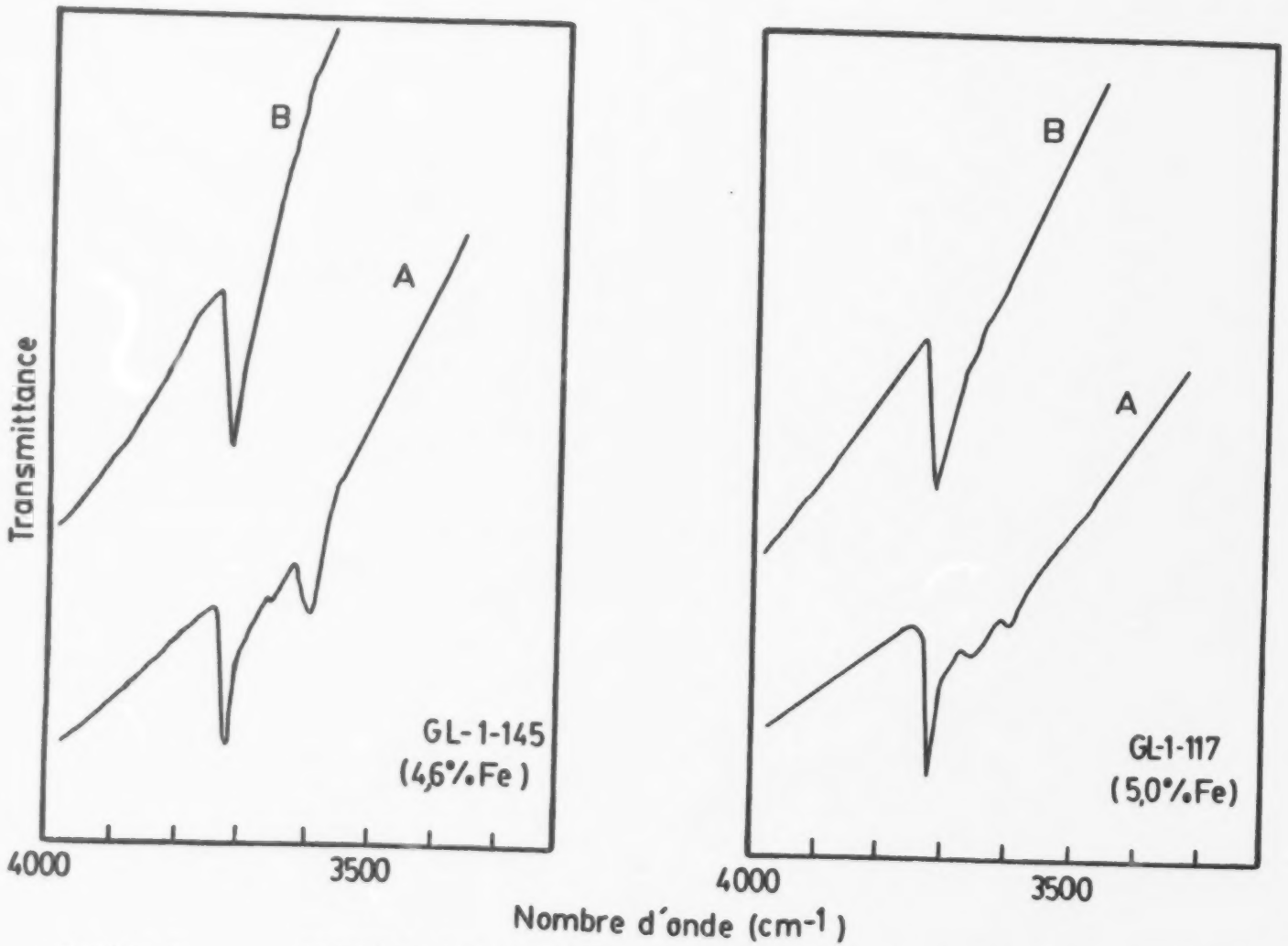


FIGURE 6: SPECTRES INTRA-ROUGE DES GROUPES -OH DE LA ZEOLITHE AVANT (A) ET APRES (B) ADSORPTION DE PYRIDINE SUR DES ECHANTILLONS Fe/H-ZSM-5

Les spectres des figures 7 et 8 correspondent à la région des vibrations de la pyridine (1300-1600 cm^{-1}). Les bandes observées aux environs de 1450, 1480 et 1545 cm^{-1} apparaissent lorsque la bande à 3605 cm^{-1} disparaît.

On remarque en comparant les spectres de la figure 7 qui correspondent respectivement au support et au catalyseur sur fer que l'intensité relative des bandes à 1545 cm^{-1} caractéristique des sites acides de Bronsted et à 1450 cm^{-1} caractéristique des sites de Lewis est inversée. Ceci est du au fait qu'une partie des sites acides de Bronsted initialement présents dans le support est transformée en sites de Lewis par l'interaction avec le fer.

Les densités optiques ou absorbances A_L et A_B des bandes caractéristiques des sites de Lewis (L) et de Bronstedt (B), (respectivement à 1450 et à 1545 cm^{-1}) ont été mesurées à partir des spectres enregistrés, selon l'équation:

$$A = \log_{10} (T_o/T) \qquad (2)$$

où T est la transmittance et T_o la transmittance mesurée pour le fond.

Les positions des bandes de Lewis et de Bronsted ainsi que les rapports d'absorbance A_B/A_L sont donnés au tableau XXII pour les spectres des figures 5 à 8. D'autres données analogues obtenues pour différents catalyseurs au fer, au palladium et au ruthénium sont également présentées aux tableaux XXIII à XXV.

La zéolithe H-LMX-7 possède un rapport A_B/A_L de 1,46 (voir tableau XXII). Ceci signifie qu'une proportion notable des sites acides a été déshydroxylée au cours de la calcination préalable. Cette valeur est d'autre part inférieure à la valeur de 2,10 rapportée par Rhee et al (22,23) pour une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al voisin de celui de H-LMZ-7. Ceci est attribué à la légère différence des températures de calcination des deux échantillons. Rhee et al. ont effectué cette opération à 450-500°C alors que les échantillons sont portés à 500-550°C dans la présente étude.

Les valeurs des rapports A_B/A_L indiquent que le dépôt du métal s'accompagne d'une croissance de la bande de Lewis aux dépens de la bande de Bronstedt. On

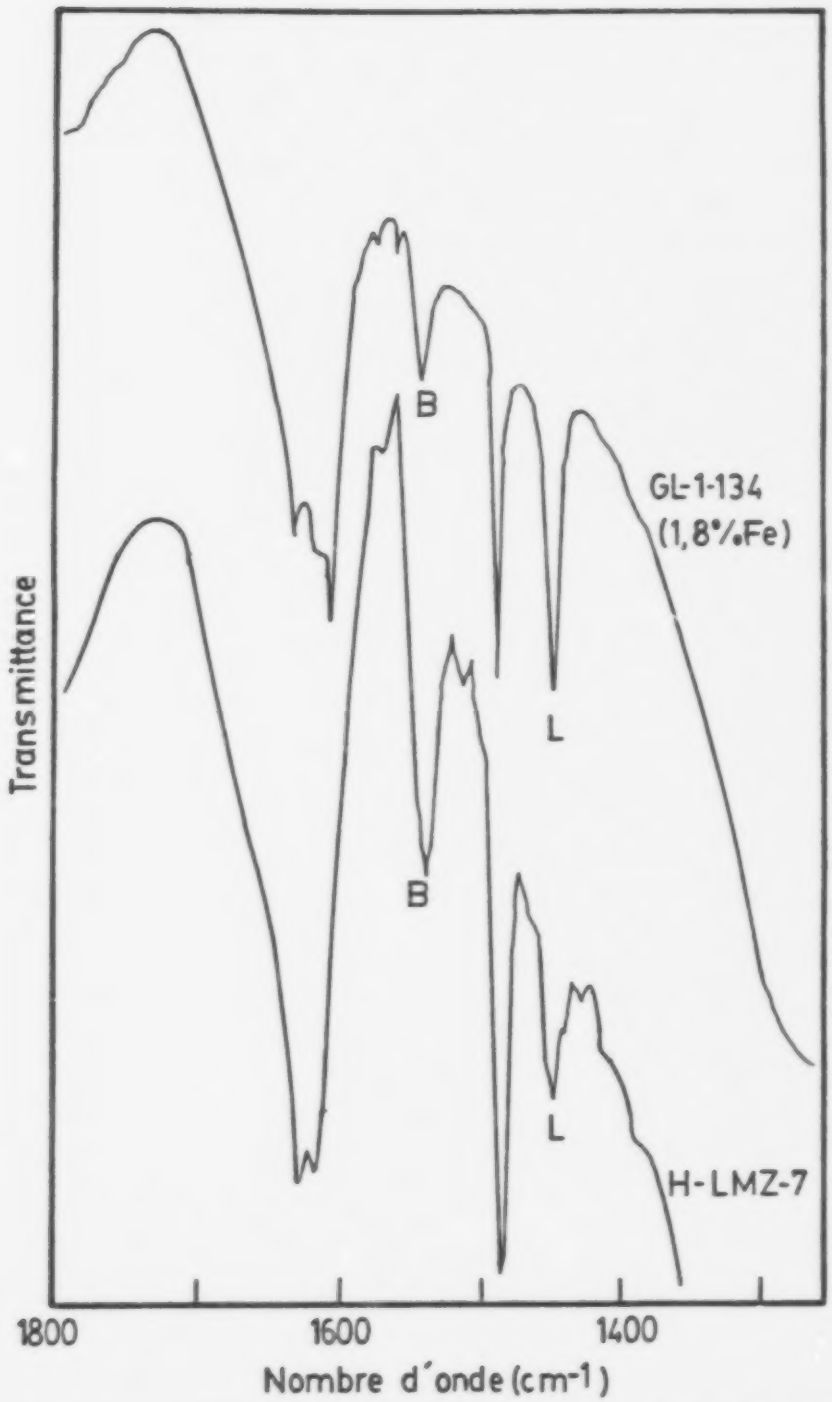


FIGURE 7: SPECTRES INFRA-ROUGE DE LA PYRIDINE ADSORBEE SUR DES ECHANTILLONS Fe/H-ZSM-5-L: BANDE CARACTERISTIQUE DES SITES ACIDES DE LEWIS- B: BANDE CARACTERISTIQUE DES SITES ACIDES DE BRONSTEDT

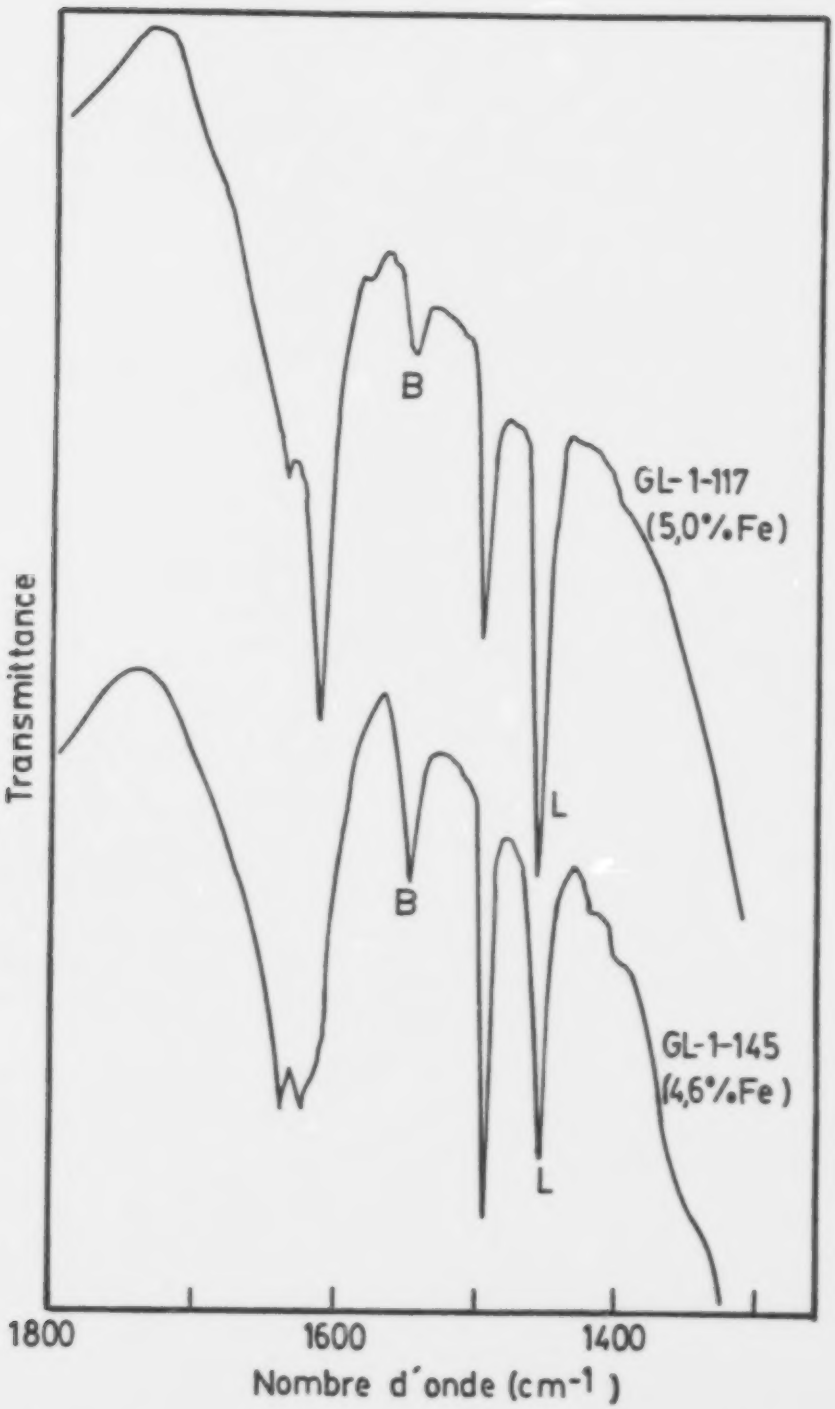


FIGURE 8: SPECTRES INFRA-ROUGE DE LA PYRIDINE ADSORBEE SUR DES ECHANTILLONS Fe/H-ZSM-5 - L: BANDE CARACTERISTIQUE DES SITES ACIDES DE LEWIS- B: BANDE CARACTERISTIQUE DES SITES ACIDES DE BRONSTEDT

Tableau XXII - Infra rouge de pyridine adsorbée (catalyseurs au fer)

Echantillon	% Fe	$\nu_{Bronstedt}$ (cm^{-1})	ν_{Lewis} (cm^{-1})	ν_{OH} (cm^{-1})	A_B/A_L a)	Fe^{+2}/m.u. b)	B/m.u. b)	% Fe échangé c)
H-LMZ-7	0,0	1544	1452	3730	1,46	---	1,39	---
GL-1-134	1,8	1546	1452	3726	0,38	0,33	0,74	0,32
GL-1-117	5,0	1544	1454	3727	0,10	0,56	0,27	0,54
GL-1-145	4,6	1559	1440	3730	0,43	0,30	0,79	0,29

a) rapport des absorbances des bandes à 1544 (A_B) et 1450 (A_L) cm^{-1}

b) m.u.: maille unitaire de H-LMZ-7 (Si/Al = 35)

c) % du fer exprimé en masse de fer par unité de masse de catalyseur

observe aussi que l'intensité de la vibration à 3600 cm^{-1} est très affaiblie, notamment dans le cas de l'échantillon possédant la teneur en fer la plus élevée et caractérisé par un rapport A_B/A_L très bas, de 0,10. Ceci signifie que le dépôt de fer modifie considérablement l'acidité de la zéolithe. Ce phénomène est attribué à l'échange des protons H^+ par des ions Fe^{2+}.

Les rapports A_B/A_L des échantillons GL-1-145 et GL-1-117, de teneurs voisines en fer, montrent que l'acidité du support est moins affectée dans le premier cas. Ces deux catalyseurs diffèrent par la nature de l'organométallique employé lors du dépôt de fer. Dans le cas de GL-1-145, il s'agit du dibenzoyl-ferrocène alors que dans celui de GL-1-117, on utilise le ferrocène. Deux facteurs peuvent expliquer l'écart observé dans les valeurs de A_B/A_L. D'une part le dibenzoyl-ferrocène, une molécule beaucoup plus massive que le ferrocène, diffuse plus difficilement à l'intérieur des pores. D'autre part, lors de la calcination, le ferrocène, composé volatile, est présent à l'état gazeux et peut donc diffuser plus librement à l'intérieur des canaux que le dibenzoyl-ferrocène qui demeure à l'état liquide avant de se décomposer et /ou s'oxyder. Il est d'ailleurs envisageable que, dans le cas du ferrocène substitué, le fer soit déposé à l'intérieur de la zéolithe via un intermédiaire de décomposition de plus petite taille.

Selon la loi de Beer-Lambert, il est possible de rapporter la densité optique à la concentration de l'absorbat, c, selon l'équation:

$$\text{Log}_{10}\ (T_o/T)_\upsilon = c \times l \times \varepsilon_\upsilon \qquad (3)$$

où c = concentration de l'absorbat

l = épaisseur de l'échantillon

c x l = concentration de l'absorbat exprimée en μ mole/cm^2

ε_υ = coefficient d'extinction

On peut donc rapporter les valeurs des rapports (A_B/A_L) mesurées au rapport des concentrations des sites acides de Lewis L et des sites acides de Bronstedt B

par la relation suivante:

$$A_B/A_L = (B/L) \times (\varepsilon_B/\varepsilon_L)$$

ou encore:

$$B/L = (A_B/A_L) \times (\varepsilon_L/\varepsilon_B)$$

La principale difficulté réside dans l'évaluation du rapport des coefficients d'extinction $(\varepsilon_L/\varepsilon_B)$. Des mesures de ces coefficients d'extinction ont été effectuées sur des silices-alumines de rapport Si/Al différents (24) et sur une zéolithe de type mordenite caractérisée par un rapport Si/Al de 6 (25) Les valeurs des rapports $\varepsilon_L/\varepsilon_B$ s'échelonnent entre 5 et 1,54, et semblent tendre asymptotiquement vers la valeur de 1,5 quand le rapport Si/Al croît (23). Les zéolithes ZSM-5 étant caractérisées par une faible teneur en aluminium, on a choisi la valeur de 1,5 pour $\varepsilon_L/\varepsilon_B$, conformément aux suggestions de Stencel et al (26).

Dans un premier temps, on évalue le niveau de déshydroxylation de H-LMZ-7, la zéolithe support. Il s'agit donc de calculer le nombre de sites de Lewis associés au réseau de ZSM-5. Toutes les quantités calculées sont rapportées à la maille unitaire. Dans le cas de LMZ-7, dont le rapport Si/Al est de 35, la composition atomique de la maille unitaire est la suivante:

$$Al_{2,67}Si_{93,33}O_{192}$$

Soit:

N_z = le nombre total de sites acides par maille unitaire de H-LMZ-7

B_z = le nombre de sites acides de Bronstedt par maille unitaire de H-LMZ-7

L_z = le nombre de sites acides de Lewis par maille unitaire de H-LMZ-7.

Etant donné qu'un site acide de Lewis se forme à partir de deux sites acides de Bronstedt, on a les relations suivantes:

$$N_z = B_z + L_z \quad (4)$$

$$B_z = 2,67 - 2 \times L_z \quad (5)$$

$$B_z/L_z = (\varepsilon_L/\varepsilon_B) \times (A_B/A_L)_z = 1,5 \times 1,46 = 2,2 \quad (6)$$

En combinant ces équations, on obtient:

$B_z = 1,39$

$L_z = 0,64$

A présent, il est possible de calculer les quantités de sites acides de Lewis générés par l'échange d'ion avec le fer. Nous devons cependant formuler les hypothèses suivantes:

- le fer échangé est à l'état d'oxydation +2. Cette hypothèse est supportée par les résultats d'analyse ESCA, discutés plus loin. Un cation Fe^{2+} s'échange donc avec 2 protons H^+, autrement dit avec 2 sites acides de Bronstedt.
- on suppose que lors du dépôt de fer et de la calcination qui suit, le nombre de sites de Lewis associés au réseau reste inchangé, soit L_z = constante. Autrement dit, il ne se produit pas de déshydroxylation supplémentaire. Cela sous-entend que la température de calcination du dépôt de ferrocène n'excède pas celle de la calcination de la zéolithe support, H-LMZ-7, soit 550^oC.
- enfin, un calcul similaire effectué par Stencel et al (26) sur des dépôts de cobalt sur ZSM-5, montre que l'adsorption coordinative de deux molécules de pyridine sur le cation bivalent, Co^{2+} (Fe^{2+} dans notre cas), est plus probable que l'adsorption d'une seule molécule de la base organique.

De ces trois hypothèses, on tire les relations suivantes:

$$L = 2 \times Fe + L_z$$

$$B = B_z - 2 \times Fe$$

où

L = nombre de molécules de pyridine adsorbée sur les sites acides de Lewis par maille unitaire de zéolithe.

B = nombre de molécules de pyridine adsorbée sur les sites acides de Bronstedt par maille unitaire de zéolithe

Fe = nombre d'ions Fe^{2+} échangés par maille unitaire

Selon la loi de Beer-Lambert:

$$\frac{B}{L} = \frac{B_z - 2 \times Fe}{2 \times Fe + L_z} = \left(\frac{\varepsilon_L}{\varepsilon_B}\right) \times \left(\frac{A_B}{A_L}\right)$$

De cette relation, on tire:

$$Fe = \frac{B_z - (\varepsilon_L/\varepsilon_B) \times (A_B/A_L) \times L_z}{2\,[\,1 + (\varepsilon_L/\varepsilon_B)\,(A_B/A_L)\,]} \qquad (7)$$

$$= \frac{1{,}39 - 1{,}5 \times (A_B/A_L) \times 0{,}64}{2\,[\,1 + 1{,}5 \times (A_B/A_L)\,]}$$

Les résultats de ces calculs sont rapportés au tableau XXII. On y trouve la quantité de fer échangé, Fe^{2+}, le nombre de sites acides de Bronstedt résiduels, B, par maille unitaire et la teneur du catalyseur en fer échangé.

On observe en particulier que le nombre de sites acides, protoniques, dans le catalyseur GL-1-117 est réduit par un facteur 6. Le fer échangé constitue toutefois une faible part de la quantité totale du fer déposé, comme en témoigne la teneur en Fe^{2+} du catalyseur. Exprimée en pourcentage du fer déposé, cette proportion demeure comprise entre 0,29 et 0,54%.

Des calculs analogues ont été faits pour les autres catalyseurs différents soit par la nature de la zéolithe support, soit par la nature du métal échangé. Pour le ruthénium et le palladium, on a supposé la même stoechiométrie de l'échange que pour le fer à savoir que les cations présents dans les pores du support étaient Ru^{2+} et Pd^{2+}. Ces hypothèses sont un peu plus arbitraires que dans le cas du Fer mais permettent cependant de calculer des ordres de grandeur pour les quantités de métal échangé.

Une partie des résultats donnés aux tableaux XXIII et XXV est présentée sous forme graphique aux figures 9 et 10.

La figure 9 montre des résultats obtenus avec deux séries de catalyseurs au fer préparés respectivement avec le ferrocène et le dibenzoylferrocène par

Tableau XXIII - Infra rouge de pyridine adsorbée (catalyseurs au fer)

Echantillon	%Fe	ν_B cm^{-1}	ν_L cm^{-1}	A_B/A_L	Fe/m.u.	B/m.u.	$(\%Fe)_{exch.}$
GL-1-37 E	0,17	1540 1547	1444 1458	1.02 1.33			
GL-2-66		1540	1438	0.33	0.49	0.71	0.48
GL-2-68		1540	1438	0.59	0.35	1.01	0.33
GL-1-74 A	0.88	1540	1448	0.35	0.48	0.74	0.47
B	1.65	1540	1448	0.13	0.68	0.35	0.65
C	2.61	1536	1450	0.095	0.72	0.27	0.69
D	3.31	1536	1446	0.067	0.75	0.20	0.73
E	4.3	1537	1447	0.074	0.74	0.22	0.72
GL-1-82 B	4.6	1540	1447	0.10	0.71	0.28	0.69
GL-2-86 A	1.98	1537	1445	0.74	0.28	1.13	0.28
B	5.65	1535	1447	0.48	0.40	0.90	0.39
C	7.15	1535	1444	0.25	0.56	0.59	0.54
D	8.57	1540	1445	0.27	0.54	0.62	0.52
GL-1-79	15.8	-		-		-	-
GL-2-31 C	4.0	1540	1447	0.07	0.75	0.20	0.73

Tableau XXIV - Infra rouge de pyridine adsorbée (catalyseurs au palladium)

Echantillon	Nature	%M	ν_B cm^{-1}	ν_L cm^{-1}	A_B/A_L	M/m.u.	B/uc	$(\%M)_{exch.}$
ADZ-44	HZSM-5	0	1545 1543	1443 1444	2.5 2.47	- -		- -
ADZ-37	H-ZSM-5	0	1540	1443	1.94			
ADZ-39	H-ZSM-5	0	1544	1462	0.8			
GL-2-58	Pd/H-ZSM-5	4.1	1540	1438	0.33	0.49	0.71	
GL1-155A	Pd/HZSM-5	4.48	1540	1455	1.03			
GL-2-107	Fe+Pd/ZSM-5	1.93 Fe +3.45 Pd	1540	1446	0.13	0.68	0.35	
GL-2-33	Ru/H-ADZ-44	2.63	1540	1446	1.51	0.10	1.49	0.18

Table XXV. Infra rouge de pyridine adsorbée (catalyseurs au ruthénium)

Echantillon	Ru wt%	υ cm^{-1} Bronsted	Lewis	A_B/A_L	Bronsted /m.u.	Ru échangé wt%
HZSM5	-	1545	1444	2.5	1.7	-
129-A	0.96	1538	1445	1.14	1.36	0.30
B	2.65	1539	1445	1.63	1.53	0.15
C	4.50	1538	1445	1.46	1.48	0.20
D	6.40	1538	1445	1.01	1.30	0.35
124-A	0.93	1538	1445	1.73	1.55	0.13
B	2.73	1538	1445	2.15	1.64	0.05
C	4.30	1538	1445	1.24	1.40	0.26
D	6.15	1539	1447	1.2	1.38	0.28
133-A	0.93	1542	1448	1.16	1.37	0.29
B	2.63	1540	1448	1.72	1.55	0.13
C	4.40	1540	1448	1.63	1.53	0.15
D	6.26	1540	1448	1.32	1.43	0.24
132-A	0.98	1542	1445	1.83	1.58	0.11
B	2.68	1540	1446	0.99	1.28	0.36
C	4.33	1540	1446	1.53	1.50	0.18
D	6.17	1540	1445	1.12	1.35	0.31

la méthode de calcination. Les courbes de la figure 9 constituent une confirmation supplémentaire du fait que l'échange de protons par le fer est beaucoup plus important en présence de ferrocène qu'en présence de dibenzoylferrocène.

La figure 10 correspond aux quatre séries de catalyseurs au ruthénium préparés par la méthode d'adsorption en phase gazeuse avec différents ruthénocènes substitués. Les résultats correspondants figurent au tableau XXV. On trouvera une discussion détaillée de ces résultats dans la référence (27).

FIGURE 9

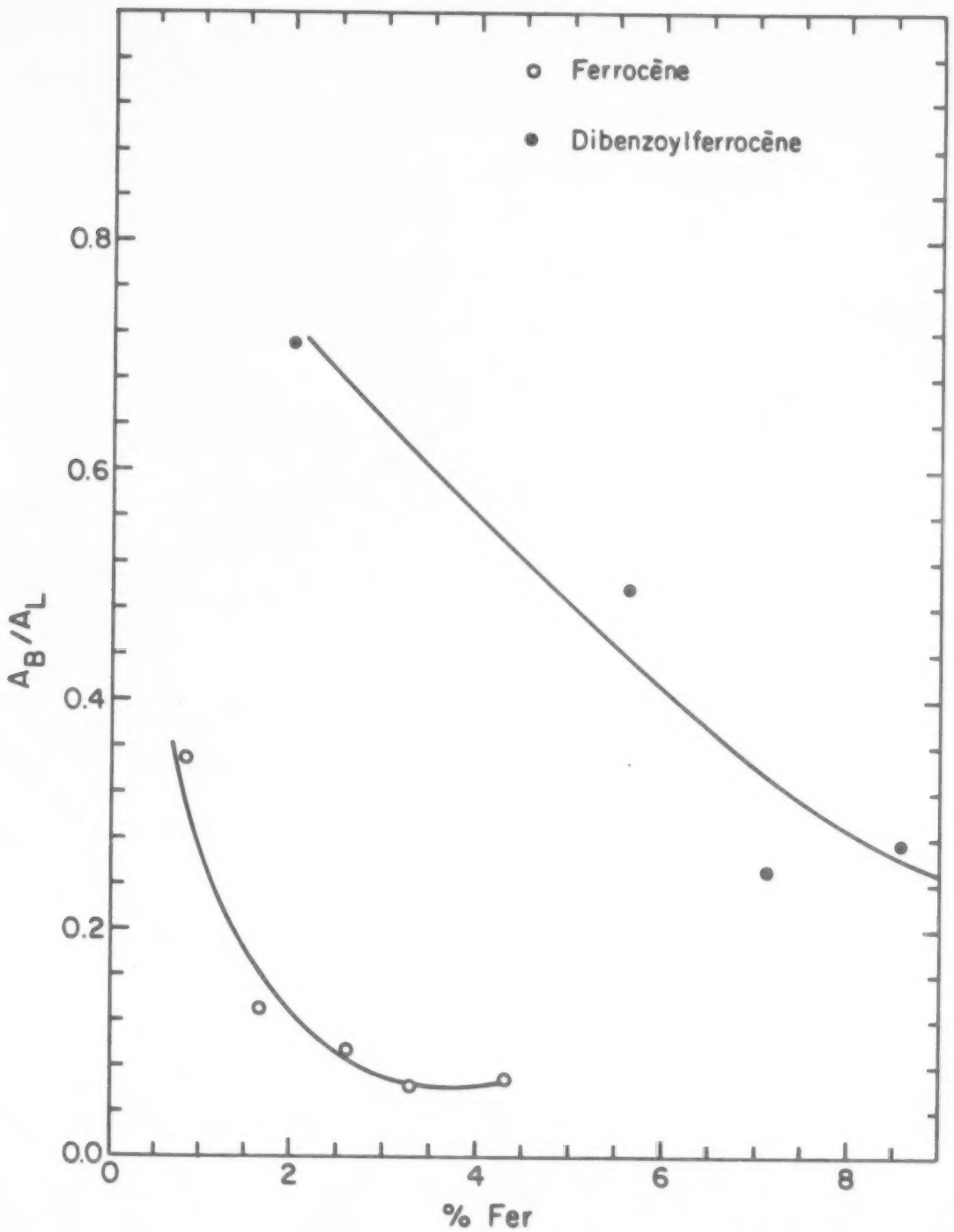
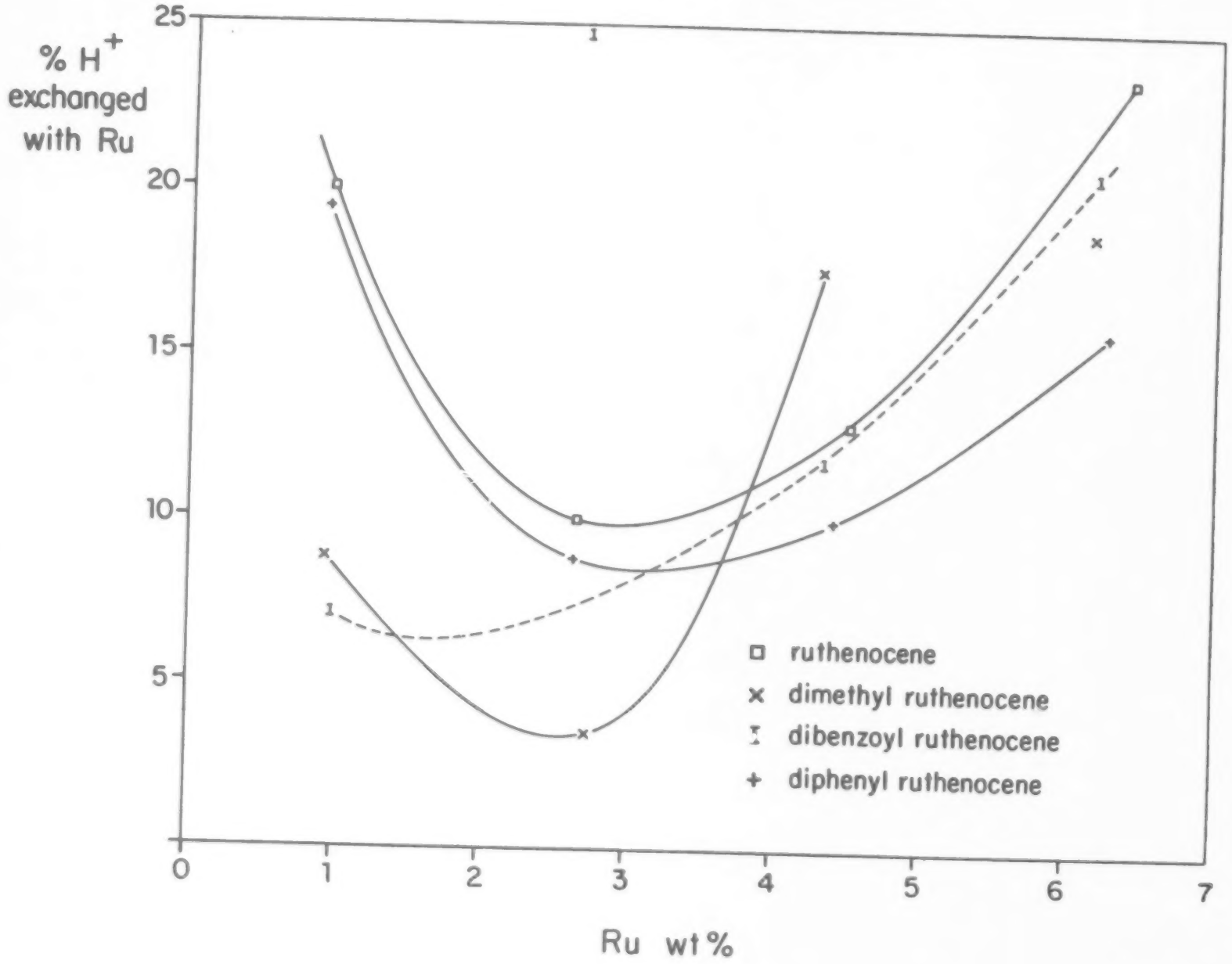


Figure 10


% H+ exchanged with Ru
25
20
15
10
5
0
1
2
3
4
5
6
7
Ru wt %
ruthenocene
dimethyl ruthenocene
dibenzoyl ruthenocene
diphenyl ruthenocene

4. Spectroscopie des photoélectrons (ESCA):

La spectroscopie ESCA, ou spectroscopie des électrons induits par rayons-X (XPS), traitée de façon qualitative, donne de l'information sur la nature des espèces présentes dans les premières couches superficielles du catalyseur (30 à 90 Å). D'un point de vue quantitatif, elle permet d'établir l'état de dispersion d'un métal déposé. Couplée avec un décapage de la surface par un faisceau d'argon ionisé Ar^+ d'énergie suffisante, elle permet d'établir un profil de répartition du métal en profondeur.

4.1 Mode opératoire

Les spectres ont été acquis à l'aide d'un appareil de la Vacuum Generators (VG), modèle ESCALAB Mark II. Les échantillons sont supportés sur une feuille d'indium. Ils sont analysés dans leur état après calcination dans l'air à 550°C. Le faisceau incident est constitué de la raie Kα du magnésium (1253,6 eV) ou de l'aluminium (1487 eV) selon la nature du métal déposé. En général, la raie MgKα procure une meilleure résolution en énergie de liaison. Toutefois, dans le cas du fer, la région du fer $2p_{3/2}$ interfère avec la raie très intense du pic Auger de l'oxygène, quand l'échantillon est bombardé avec la raie Kα de Mg. Cet inconvénient est évité quand on emploie la raie AlKα.

L'analyse est réalisée en mode "énergie analysée constante" (20 eV). L'aire de la surface de l'échantillon

analysée est de l'ordre de 5 mm^2. L'axe de l'entrée de l'analyseur hémisphérique fait un angle de 30° avec la surface de l'échantillon. Etant donné le caractère rugueux de la surface des poudres analysées, l'angle d'incidence a peu d'effet sur l'intensité des signaux produits (74) . Ceci a été confirmé lors d'essais préliminaires dans lesquels on faisait varier la distance et l'angle du support par rapport au faisceau incident.

La pression dans la chambre lors de l'acquisition des spectres est inférieure à 10^{-8} mbar (10^{-7} Torr).

Les régions du spectre analysées sont celles des niveaux 1s de l'oxygène, (~532,0 eV), 2p du silicium (~103,0 eV), pour le support zéolithique, et celles du ou des niveaux les plus sensibles du métal déposé, soient:

2p du fer (695 à 745 eV)

3d du palladium (330 à 355 eV)

3d (275-300 eV) et $3p_{3/2}$ (450-475 eV) pour le ruthénium.

Selon la sensibilité du signal et l'abondance de l'élément dans les couches externes, on accumule un nombre variable de balayages de la région d'intérêt. Dans le cas des niveaux O_{1s} et Si_{2p}, on effectue 3 balayages. Dans celui des niveaux des métaux de transition, le nombre de balayages varie entre 10 et 30, celui-ci étant généralement fixé à 15.

Lors des analyses de profils en profondeur, les échantillons sont décapés par bombardement avec un faisceau d'ion

Ar^+ d'énergie 5KeV et de densité de courant 25 $\mu A/cm^2$. La surface décapée est voisine de 1 cm^2. Dans ces conditions, la vitesse de décapage est au minimum de 10 à 20 Å/min (66) . Ceci sous-entend qu'après 80 minutes de décapage, on analyse l'intérieur des particules de ZSM-5. Des spectres de l'échantillon dans son état initial, après 20 minutes, puis après 60 minutes supplémentaires de décapage, ont été enregistrés.

Avant d'être intégré, chaque pic est lissé après soustraction du fond. Précisons que l'intensité des spectres ESCA représentés dans cette thèse est normalisée. Il n'est donc pas possible à partir de ces spectres, de visualiser des variations d'intensité. Pour cela on doit **utiliser les aires des pics.**

La caractérisation par ESCA a principalement porté sur les catalyseurs Fe/H-ZSM-5. Ainsi on a étudié des échantillons de différentes teneurs en métal pour lesquels celui-ci a été déposé avec le ferrocène (GL-1-74A à GL-1-74E, GL-1-82B, GL-1-134, GL-1-117, GL-2-31C) ou le dibenzoyl-ferrocène (GL-2-86A à GL-2-86D, GL-1-79, GL-1-145). Des analyses de profil en profondeur ont été effectuées sur les échantillons qui ont été utilisés pour les essais catalytiques: soit GL-1-134 (1,8% de fer-ferrocène), GL-1-117 (5,0% Fe-ferrocène), GL-2-31C (4,0% Fe-ferrocène/calcination lente) et GL-1-145 (4,6% Fe-dibenzoyl-ferrocène).

Seuls un échantillon au ruthénium, GL-2-33 et un échantillon au palladium GL-2-55 ont été étudiés, dans leur état initial et après des décapages successifs.

4.2 Résultats et interprétation

2.A Catalyseurs au fer préparés à partir du ferrocène

a) Identification de l'état d'oxydation:

Il est possible de déterminer l'état de valence du fer à partir de l'énergie de liaison d'un niveau donné de l'élément, ici les niveaux $Fe_{2p_{\frac{1}{2}}}$ et $Fe_{2p_{3/2}}$. A cet effet, on a rassemblé aux tableaux **XXV et XXVI** les énergies de liaison de ces niveaux, observées dans la littérature pour divers composés, notamment le fer métal, (état de valence 0), l'oxyde ferreux FeO (état de valence +2), et l'oxyde ferrique Fe_2O_3 (état de valence +3). Bien que ces valeurs divergent quelque peu entre elles, on peut allouer au fer $2p_{3/2}$ dans ces oxydes, les énergies de liaison suivantes:

Fe (0) métal	707,0 eV
Fe (II) FeO	710,0 eV
Fe (III) Fe_2O_3	711,0 eV

Plusieurs facteurs peuvent cependant affecter la mesure de l'énergie de liaison d'un élément dans un état de valence donné. Le principal est l'effet de charge. Ainsi, au cours de l'analyse, la surface d'un matériau isolant, tel

Etat d'oxydation	Reference BE (eV)	BE $Fe_{2p_{3/2}}$ (eV)	BE $Fe_{2p_{1/2}}$ (eV)	Composé	Ref.
0	$Au_{4f_{7/2}}$=84,0	707,3	720,3	Fe métal	(77)
"	"	706,9±0,1	-	"	(72)
"	"	706,3	-	"	(78)
"	Si_{2p} =102,8	706,7	719,9	Fe^{3+},H-Y réduit	(79,80)
"	-	707,1	720,8	Fe_2O_3réduit par CO	(81)
"	$Au_{4f_{7/2}}$=84,0	707,2	-	FeC décapé Ar^+	(82)
"	"	706,9	-	carbure de fer	(83)
+2	"	710,3±0,2	723,8±0,2	FeO décapé Ar^+	(77)
"	"	709,7	-	-	(73)
"	"	709,5	-	FeO	(72)
"	C_{1s}=285,0	711,1	724,0	FeO	(79)
"	Si_{2p}=102,8	710,5	723,8	Fe^{2+},H-Y	(79)
"	C_{1s}=285,0	710,2	-	$H_4Fe(CN)_6$	(84)
+2, +3	$Au_{4f_{7/2}}$=84,0	711,4	724,9	Fe_3O_4	(77)
"	"	710,2±0,2	723,5±0,2	"	(81)

TABLEAU XXV: ENERGIES DE LIAISON (BE) DES NIVEAUX Fe_{2p} POUR DIFFERENTS ETATS D'OXYDATION DU FER, RAPPORTEES DANS LA LITTERATURE

Etat d'oxydation	Référence BE (eV)	BE $Fe_{2p_{3/2}}$ (eV)	BE $Fe_{2p_{1/2}}$ (eV)	Composé	Ref.
+3	C_{1s} = 285,0	712,4	-	Fe_2O_3	(84)
"	$Au_{4f7/2}$=84,0	711,4	724,6	"	(77)
"	" "	711,1	724,4	"	(81)
"	" "	711,0	-	"	(72)
"	$Cu_{2p_{3/2}}$=932,8	710,9	-	Fe_2O_3	(83)
"	C_{1s} = 285,0	711,8	725,0	"	(79)
"	Si_{2p} = 102,8	711,7	725,4	Fe^{3+},H-Y	(79)
"	$Au_{4f7/2}$=84,0	711,0	724,5	FeOOH	(77)
"	" "	711,9	"	"	(83)
"	C_{1s} = 285,0	711,6	-	$H_3Fe(CN)_6$	(84)
"	$Au_{4f7/2}$=84,0	711,8	725,3	$LiFeO_2$	(77)
"	" "	711,5	725,4	α-$NaFeO_2$	(77)
"	" "	711,3	724,6	$KFeO_2$	(77)
"	C_{1s} = 285,2	713,8	-	$Fe_2(C_2O_4).6H_2O$	(84)
"	" "	714,4	-	$Fe_2(SO_4)_3$	(84)

TABLEAU XXVI: ENERGIES DE LIAISON (BE) DES NIVEAUX Fe_{2p} POUR LE FER DANS L'ETAT D'OXYDATION (+3) RAPPORTEES DANS LA LITTERATURE

que les zéolithes, se charge positivement en raison de sa nature non conductrice. Ce potentiel positif ralentit les électrons et donc diminue l'énergie cinétique détectée. Ceci a pour effet d'accroître la valeur observée de l'énergie de liaison BE, celle-ci étant reliée à l'énergie cinétique E_k des électrons par la relation:

$$BE = h\nu - E_k - \Phi_{SP} \qquad (8)$$

où $h\nu$: énergie des photons incidents (constante)

Φ_{SP}: fonction de travail du spectromètre (constante).

On corrige l'effet de charge en fixant arbitrairement l'énergie de liaison d'un des éléments de l'échantillon. Ainsi, dans le cas présent, l'énergie du Si_{2p} du support zéolithique est fixée à 102,8 eV. L'échelle des énergies de liaison est alors décalée de l'écart observé entre la valeur mesurée et la valeur fixée de l'énergie du Si_{2p}. Ceci sous-entend que l'effet de charge est le même pour le support et pour les particules supportées.

Par ailleurs, le caractère ionique de l'élément analysé peut affecter considérablement l'énergie de liaison. Celle-ci, caractéristique d'un état d'oxydation, peut être grandement affectée par une variation de la charge localisée sur l'atome. **Cette charge est essentiellement déterminée par l'électronégativité des ligands entourant l'élément considéré.**

Ceci est illustré au tableau **XXVI** . Ainsi le fer à l'état d'oxydation +3 voit son énergie de liaison varier de 3,0 eV entre Fe_2O_3 et $Fe_2(SO_4)_3$. Ce phénomène est également rapporté dans le cas des composés du ruthénium (**67**) et du palladium (**68**) . Les observations de Minachev (**69**) dans le cas du Co^{2+} et du Cr^{2+} confirment cette observation selon laquelle l'énergie de liaison d'un niveau augmente avec la charge effective de l'élément.

Dans le cas des métaux supportés avec une très grande dispersion, la présence de très petits agglomérats s'accompagne d'une augmentation des énergies de liaison des niveaux du métal déposé. Un tel effet a été rapporté dans les cas du Ru (**69**) , du Pd (**68**) et du Rh (**70**) déposés dans des zéolithes où les tailles des agglomérats ne dépassent pas 25 Å, par opposition au métal non supporté. Ce phénomène peut résulter d'une diminution de l'énergie de relaxation en raison d'un nombre réduit de voisins entourant un atome métallique dans les petits agglomérats, par opposition aux métaux non supportés. Cependant la plupart des auteurs, notamment Minachev (**70**) , attribuent plutôt cette variation de l'énergie de liaison à la forte interaction du métal avec le support généralement observée quand le métal est très dispersé. Ceci dans ce cas s'apparente à l'effet des ligands associés à l'élément analysé, effet décrit dans le paragraphe précédent.

Enfin, il est reconnu que la plupart des oxydes métalliques est susceptible d'être réduite par le faisceau d'ions Ar^+, lors du décapage (71). Il devient alors très hasardeux d'identifier l'état d'oxydation d'un élément après le bombardement de la surface.

Dans le cas du fer, il est plus aisé d'identifier l'état d'oxydation d'après la forme du signal correspondant aux niveaux 2p. En effet, les différents états d'oxydation du fer sont caractérisés par des pics satellites assez larges. McIntyre (72) et Brundle (73) tirent notamment les conclusions suivantes de leurs travaux respectifs sur les oxydes de fer:

- le niveau $2p_{3/2}$ du fer (III) a une énergie de liaison de 711,0 ± 0,2 eV et il possède un large pic satellite à environ 719,8 eV (8,5 eV au-delà de $Fe_{2p_{3/2}}$);
- le niveau $2p_{3/2}$ du fer (II) a une énergie de liaison de 709,7 ± 0,2 eV et, est caractérisé par un large pic satellite à ~715 eV (6 eV au-delà du $Fe_{2p_{3/2}}$).

Ainsi, dans le cas des dépôts à partir du ferrocène, dont les spectres ESCA sont représentés à la figure 11 on observe à très faible teneur un spectre caractéristique du fer à l'état d'oxydation II. Au fur et à mesure que la teneur en fer croît, on voit apparaître un pic à ~719 eV, entre les pics $Fe_{2p_{1/2}}$ et $Fe_{2p_{3/2}}$, caractéristique du fer (III).

De la même façon, pour les catalyseurs GL-1-134, 1,8% Fe

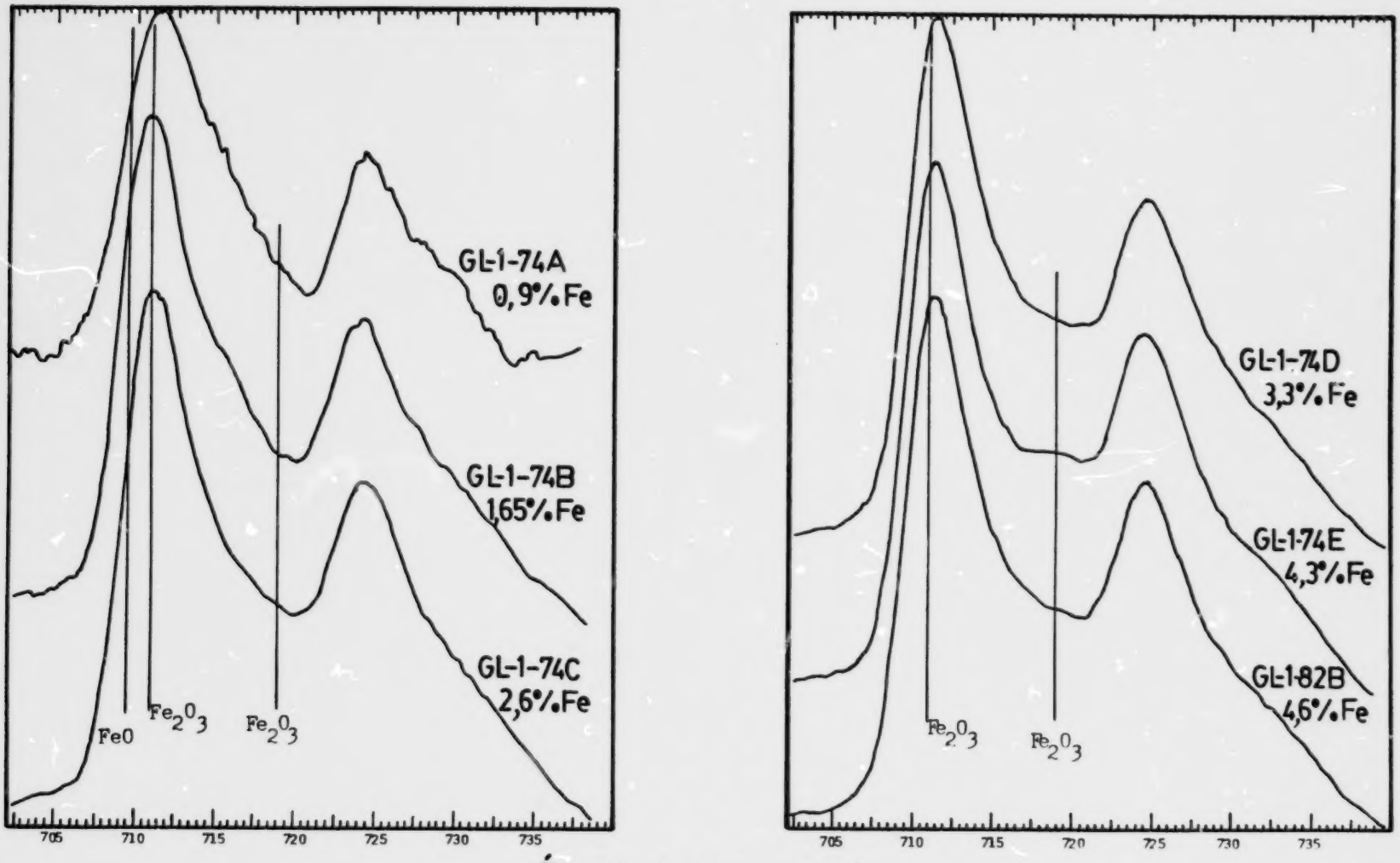


FIGURE 11: SPECTRES ESCA DU FER (lignes 2p) DANS DES DEPOTS PREPARES A PARTIR DU FERROCENE

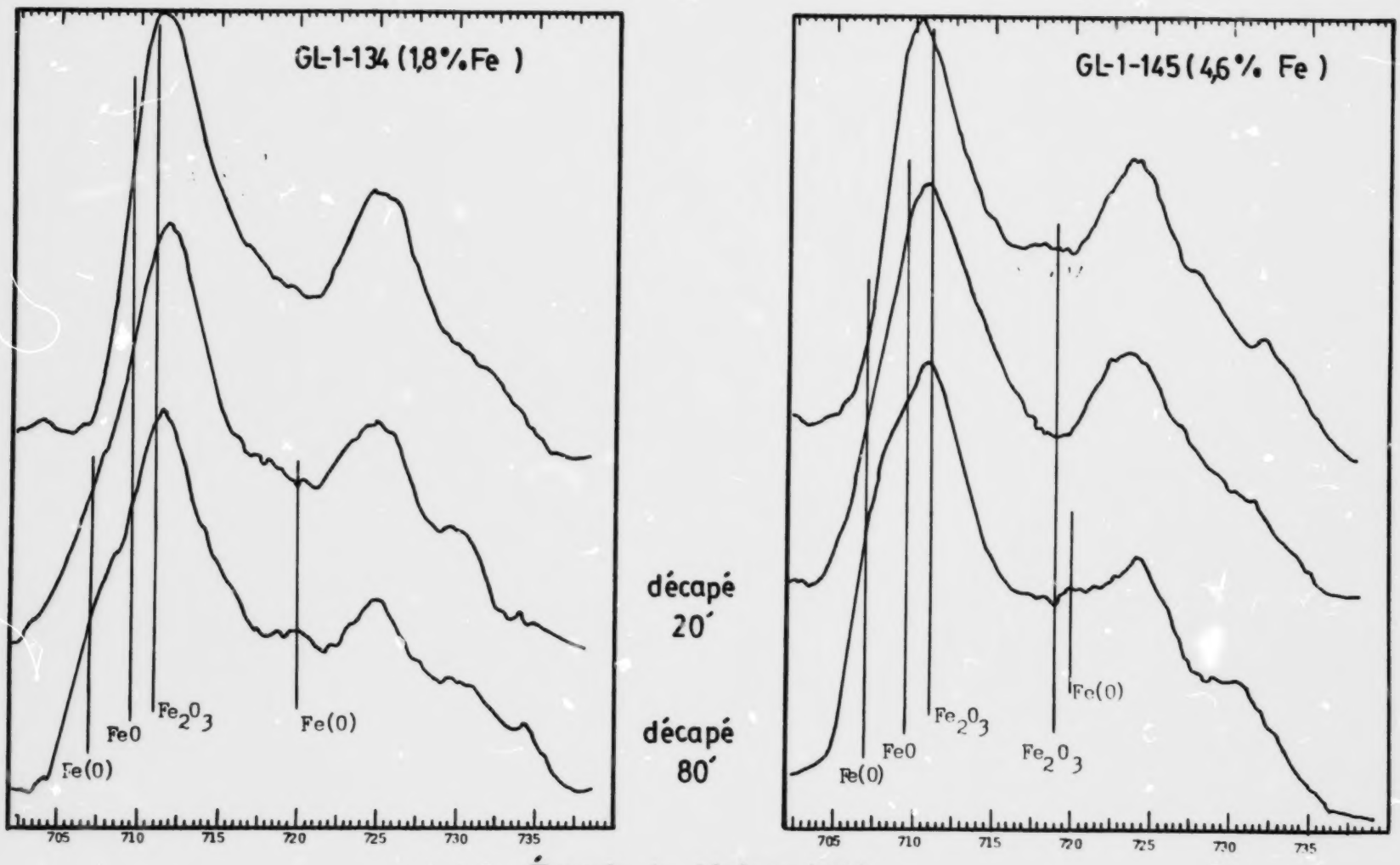
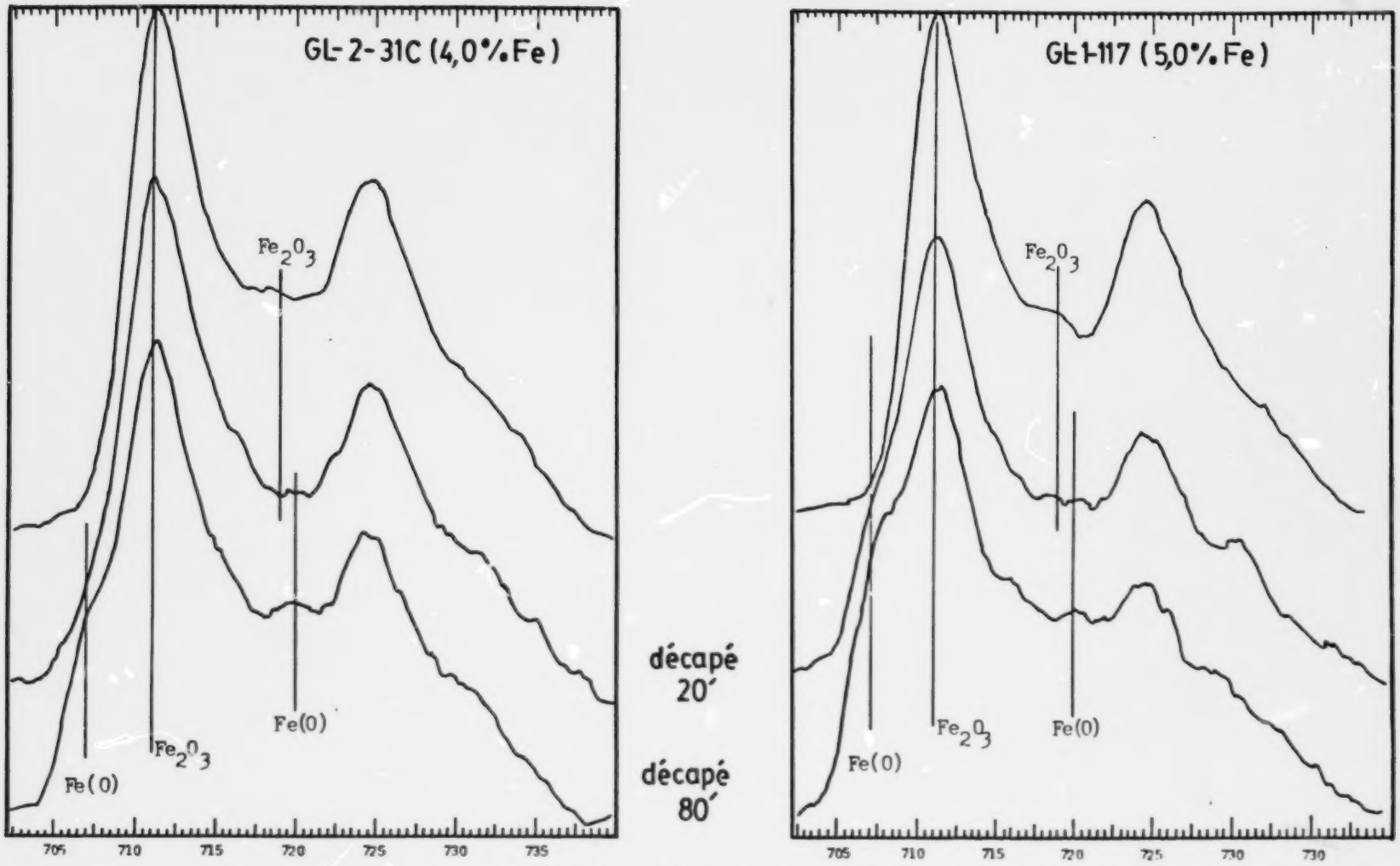


FIGURE 12: SPECTRES ESCA DU FER (lignes 2p) DANS GL-1-134, PREPARE A PARTIR DU FERROCENE ET, GL-1-145, PREPARE A PARTIR DU DIBENZOYL-FERROCENE, AVANT ET APRES DES DECAPAGES SUCCESSIFS A L'ARGON



FIGURES 13: SPECTRES ESCA DU FER (lignes 2p) DANS GL-2-31C ET GL-1-117, PREPARES A PARTIR DU FERROCENE, AVANT ET APRES DES DECAPAGES SUCCESSIFS A L'ARGON

(figure 12) et GL-1-117, 5,0% Fe (figure 13), les spectres ESCA révèlent respectivement la présence de Fer^{2+} et de Fer^{3+}.

Pour une valeur du Si_{2p} fixée à 102,8 eV, on observe un pic à 532,1 ± 0,1 eV, caractéristique de l'oxyde SiO_2, quelque soit l'échantillon. Aux teneurs élevées en fer, le pic s'élargit du côté des faibles énergies. Ceci dénote la présence d'oxydes de fer, dont l'oxygène possède un niveau 1s à 530,0 eV (166) .

Les positions des bandes Fe_{2p}, rapportées au tableau XXVII , varient selon les échantillons. L'échantillon GL-1-74A, 0,88% de Fer, a un niveau $Fe_{2p3/2}$ à 711,8 eV, valeur nettement supérieure à celles rapportées pour les états Fe^{2+} et Fe^{3+}. Or, d'après l'allure du spectre, le fer est à l'état d'oxydation +2. Les échantillons de teneurs supérieures ont une bande $Fe_{2p3/2}$ à 711,0 ± 0,2 eV, valeur généralement observée pour l'état d'oxydation +3 du fer. Cependant, jusqu'à 2,6% de fer, la forme du spectre Fe_{2p} indique que l'état d'oxydation prévalent est +2. On attribue donc ce déplacement vers les hautes énergies de liaison à un caractère ionique très prononcé du Fe^{2+}. Ceci est le cas si le fer est à l'état d'ions Fe^{2+} échangés dans ZSM-5.

La correction pour l'effet de charge, ΔE_{charge}, rapportée au tableau XXVII sur les catalyseurs préparés à partir

Echantillon % Fe	ΔE charge a) (eV)	O_{1s} (eV)	$Fe_{2p_{3/2}}$ (eV)	$Fe_{2p_{1/2}}$ (eV)	$I_{Si_{2p}}$ x 10^{-3}	$I_{Fe_{2p}}$ x 10^{-3}	I_{Fe}/I_{Si} x 10^{3}	(Fe/Si) sup x 10^{3}	(Fe/Si) global x 10^{3}
GL-1-74A 0,90 % Fe	7,05	532,05	711,8 ± 0,2	724,2 ± 0,1	78,7	5,9	75	4,3	9,5
GL-1-74B 1,65 % Fe	6,65	532,05	710,8 ± 0,2	723,8 ± 0,3	76,6	33	435	25	18,0
GL-1-74C 2,60 % Fe	6,40	532,0	711,0 ± 0,1	724,1 ± 0,3	73,7	103	1400	80	28,8
GL-1-74D 3,30 % Fe	5,55	532,0	711,0 ± 0,1	724,2 ± 0,2	59,7	161	2700	155	36,8
GL-1-74E 4,30 % Fe	6,25	532,0	711,3 ± 0,3	724,4 ± 0,2	60,2	172	2860	164	48,3
GL-1-82B 4,60 % Fe	5,55	532,0	711,2	724,4	62,0	119	1920	110	51,6

a) calculée en fixant le Si_{2p} à 102,8 eV

TABLEAU XXVII: RESULTATS DE L'ANALYSE ESCA D'ECHANTILLONS Fe/H-ZSM-5 DE DIFFERENTES TENEURS EN FER, PREPARES A PARTIR DU FERROCENE

du ferrocène, décroît quand la teneur en fer augmente. Ceci découle d'une amélioration de la conduction superficielle de l'échantillon, notamment du support isolant, par la présence d'une plus grande quantité de l'oxyde semi-conducteur à la surface de l'échantillon.

Quant aux échantillons décapés à l'argon, GL-1-117, GL-1-134 et GL-2-31C, on observe une réduction assez rapide en fonction du temps de décapage, comme en témoigne l'apparition progressive d'un épaulement à ~707 eV et d'un pic à ~720 eV, caractéristiques du fer (0) (figures 12 et 13). Cette réduction doit selon nous être considérée comme un effet secondaire du décapage, une possibilité indiquée précédemment.

b) Analyse quantitative:

L'intensité d'un pic ESCA est reliée à la concentration de l'élément considéré par la relation suivante:

$$I_i = F \times S \times \sigma_i \times D_i \times \int_0^\infty n_i \times e^{-z/\lambda_i} \times dz \qquad (9)$$

où:

I_i : intensité du pic

S : surface analysée de l'échantillon

n_i : concentration atomique de l'élément i dans le volume analysé

σ_i : section efficace du niveau considéré de l'élément i

λ_i : profondeur d'échappement des électrons émis pour un niveau de l'élément considéré

z: épaisseur de l'échantillon

F: flux de photons du faisceau incident

D_i : efficacité de détection pour des électrons d'énergie cinétique E_{ki}

L'équation (9) néglige les variations angulaires de l'intensité.

Etant donné l'impossibilité de déterminer avec précision la plupart de ces paramètres, il est préférable de calculer des rapports d'intensité. Après diverses simplifications et hypothèses, exprimées à l'annexe E , on arrive à la relation suivante:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\sigma_i}{\sigma_j} \times \frac{D_i}{D_j} \times \frac{\lambda_i}{\lambda_j} \times \frac{n_i}{n_j} \qquad (10)$$

où l'indice i correspond à l'élément déposé et j à un élément du support, dans notre cas le silicium. Il est alors possible d'évaluer avec une précision de l'ordre de 20 à 30% (74 , 75) le rapport atomique $(n_i/n_j)_{sup}$ dans les couches superficielles de l'échantillon.

Le choix et le calcul des différents paramètres de la relation (10) sont **donnés dans la référence (A-5)**

pour les échantillons au fer. Les résultats de ces calculs sont rapportés aux tableaux **XXVII** et **XXVIII** .

La figure **14** représente les variations du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ avec le rapport $(Fe/Si)_{global}$. Le rapport $(Fe/Si)_{sup}$ représente l'abondance relative du fer par rapport au silicium du support. Il est calculé à l'aide de l'équation (**10**) à partir de l'aire des pics ESCA Fe_{2p} et Si_{2p}. $(Fe/Si)_{global}$ est calculé à partir de la teneur totale en fer de l'échantillon.

Les variations du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ avec la durée de décapage ionique des échantillons GL-1-134 (1,8% Fer) et GL-1-117 (5,0% Fer), préparés à partir du ferrocène avec une vitesse de calcination rapide, sont représentées à la figure **15**. Le rapport $(Fe/Si)_{sup}$, pour ces échantillons, chute très rapidement pour atteindre une valeur limite indiquant une répartition assez uniforme du fer dans les particules de ZSM-5. Ces essais de décapage montrent en outre que la surface externe de la zéolithe s'enrichit en fer par rapport aux couches internes de celle-ci et que cet enrichissement est d'autant plus important que la teneur en fer est élevée.

Les valeurs $(Fe/Si)_{sup}$ après décapage croissent avec la teneur totale en fer de l'échantillon. Cependant, ces valeurs, représentatives de la quantité de fer déposé à l'intérieur de la zéolithe, augmentent dans une proportion

Echantillon	ΔE_{charge} a) (eV)	$Fe_{2p3/2}$ (eV)	$Fe_{2p1/2}$ (eV)	$I_{Si_{2p}}$ 10^{-3}	$I_{Fe_{2p}}$ 10^{-3}	$(Fe/Si)_{sup}$ b) x 10^3	$(Fe/Si)_{global}$ x 10^3
GL-1-134 1,8% Fe	6,5	711,2	725,2	81,0	20,5	15	21
GL-1-134 décapé 20'	6,8	711,5	724,6	86,0	14,1	10	21
GL-1-134 décapé 80'	6,55	711,3	724,7	81,3	14,7	10	21
GL-1-117 5,0% Fe	4,95	711,4	724,7	58,5	60,6	60	58
GL-1-117 décapé 20'	5,2	711,1	724,0	60,6	36,0	35	58
GL-1-117 décapé 80'	4,9	711,0	724,6	60,2	34,0	33	58
GL-2-31C 4,0% Fe	4,95	711,4	724,8	44,9	96,0	130	45
GL-2-31C décapé 20'	5,2	711,0	724,4	40,5	39,8	57	45
GL-2-31C décapé 80'	5,1	711,2	724,3	41,8	24,5	34	45

a) Correction pour l'effet de charge, calculée en fixant le Si_{2p} à 102,8 eV

b) Rapport atomique Fe/Si calculé à partir des intensités $I_{Si_{2p}}$ et $I_{Fe_{2p}}$

TABLEAU **XXVIII:** *RESULTATS DE L'ANALYSE ESCA DES CATALYSEURS AU FER, PREPARES A PARTIR DU TERROCENE, AVANT ET APRES DECAPAGE A L'ARGON*

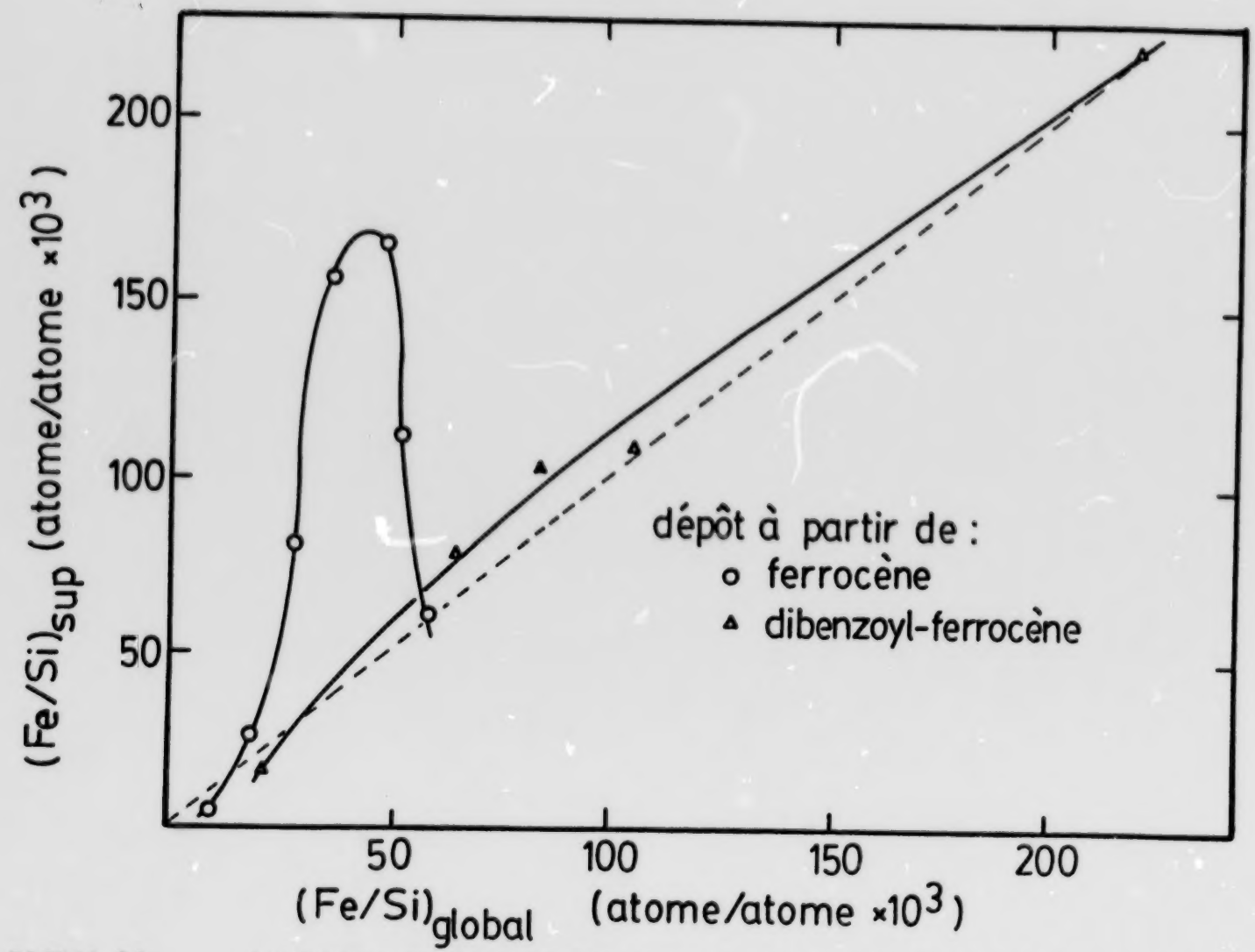


FIGURE 14: VARIATION DU RAPPORT ATOMIQUE $(Fe/Si)_{sup}$ AVEC LE RAPPORT $(Fe/Si)_{global}$ POUR DES DEPOTS DE FER SUR ZSM-5 PREPARES A PARTIR DU FERROCENE ET DU DIBENZOYL-FERROCENE

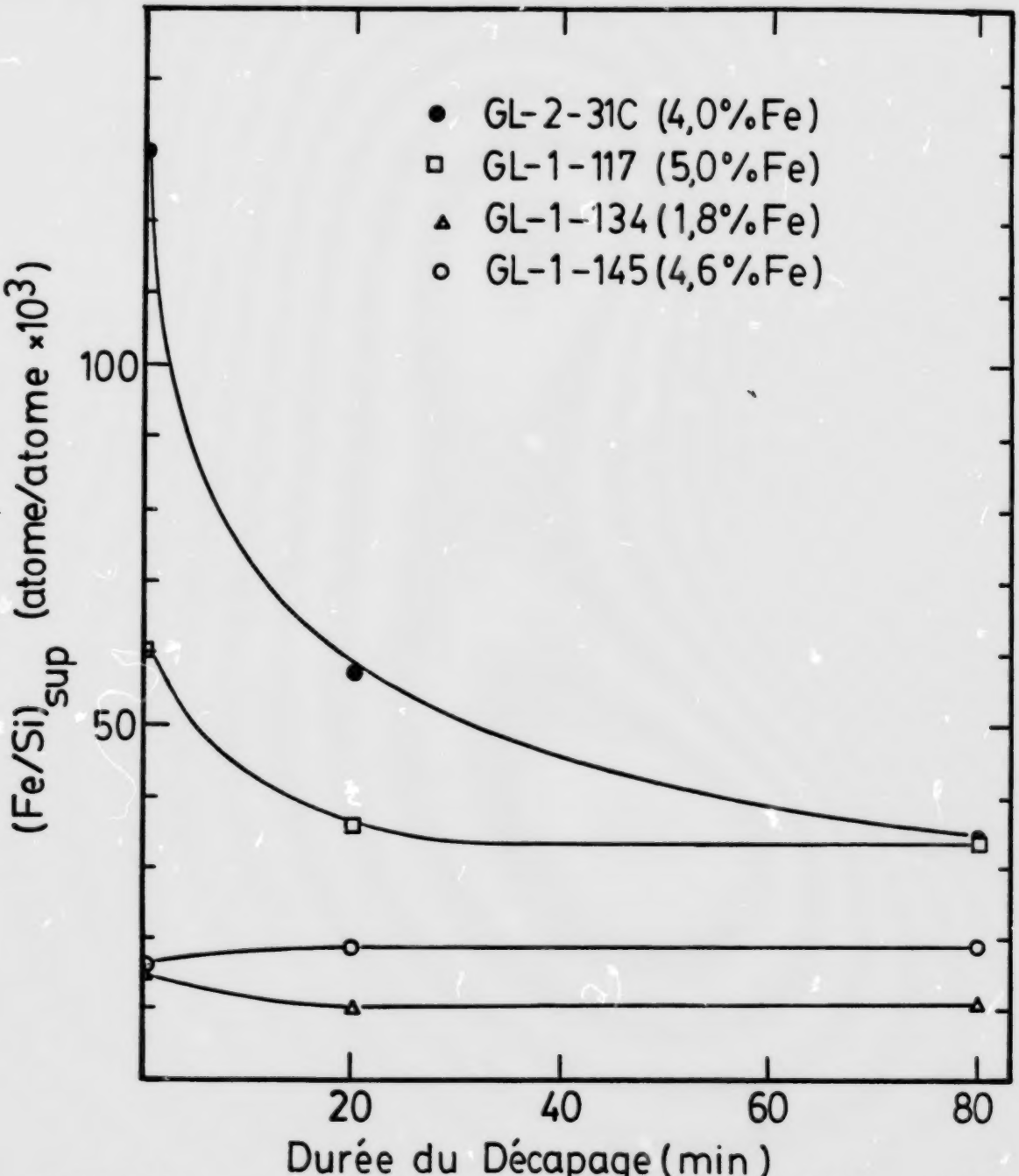


FIGURE 15: VARIATIONS DU RAPPORT ATOMIQUE $(Fe/Si)_{sup}$ AVEC LA DUREE DU DECAPAGE A L'ARGON D'ECHANTILLONS Fe/H-ZSM-5

moindre que la quantité totale de fer fixé. A ce propos, il est intéressant de comparer ces valeurs limites des rapports $(Fe/Si)_{sup}$, obtenues après décapage, aux rapports Fe^{2+}/Si calculés à partir des analyses d'adsorption de pyridine par spectroscopie infra-rouge (tableau XXII) . Ces dernières ($3,5\ 10^{-3}$ et $5,8\ 10^{-3}$ respectivement pour GL-1-134 et GL-1-117) sont nettement inférieures aux rapports $(Fe/Si)_{sup}$ calculés après 80 minutes de décapage à l'argon. L'écart observé, plus grand que l'erreur sur la détermination de $(Fe/Si)_{sup}$, indique que du fer est présent à l'intérieur des canaux de ZSM-5 autrement qu'à l'état d'ions échangés ou contre-ions.

On peut d'ailleurs évaluer la teneur en fer globale équivalente à un remplissage total des pores de ZSM-5 par les oxydes Fe_2O_3 ou FeO. Le volume de pore, mesuré par BET, est de 0,24 cm^3/g de zéolithe activée. Les densités des oxydes Fe_2O_3 et FeO sont respectivement de 5,24 g/cm^3 et 5,70 g/cm^3. On en déduit que les canaux de la ZSM-5 seraient comblés avec 39% de fer à l'état Fe_2O_3 ou avec 45% de fer à l'état FeO. Or, la quantité de fer introduit à l'intérieur du support zéolithique dans le cas de GL-1-117 est représentée par le rapport $(Fe/Si)_{sup}$ mesuré après 80 minutes de décapage. Celui-ci est équivalent à 3% de fer, une teneur bien en-deçà de la saturation du volume vide interne de la ZSM-5.

La figure **14 représente** les variations du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ avec le rapport $(Fe/Si)_{global}$ pour des échantillons de différentes teneurs en fer. On constate que la teneur en fer à la surface des échantillons, ou tout au moins dans les couches externes de la zéolithe, croît très rapidement avec la teneur globale pour atteindre un maximum aux alentours de 4%. Les rapports $(Fe/Si)_{sup}$ atteignent des valeurs très supérieures au rapport $(Fe/Si)_{global}$. Ceci dénote une **ségrégation importante du fer à la surface de** la zéolithe.

Au-delà de 4%, le rapport $(Fe/Si)_{sup}$ décroît rapidement.

La montée très rapide du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ avec la quantité croissante de fer déposé au dessus de la première bissectrice indique avec certitude l'existence d'une ségrégation du fer à la surface externe des particules du support.

De plus, l'analyse des spectres de diffraction des rayons X (figure **2** et tableau **XXI**) indique une absence des raies de l'oxyde de fer Fe_2O_3, pour les échantillons comportant moins de 5% de fer déposé avec le ferrocène. Ceci peut être interprété comme l'absence de particules d'oxyde de fer de dimension supérieure à 50 Å. On peut donc supposer que le fer réparti à l'intérieur des particules du support est dans un état de très grande dispersion, et même à la limite sous forme d'une monocouche.

Pour vérifier la validité de ce scénario on a tenté d'une part, d'évaluer la teneur en fer correspondant à une monocouche saturée d'oxyde de fer Fe_2O_3 à la surface externe du support zéolithique. La difficulté réside dans l'absence d'une mesure exacte de l'aire de la surface externe de H-LMZ-7. Cependant, pour une ZSM-5 de granulométrie voisine, Namba et al. (76) ont rapporté une aire de surface de l'ordre de 25 m^2/g. Le calcul, décrit **dans la référence (A-6), de** l'aire occupée par une molécule de Fe_2O_3 donne deux valeurs extrêmes 20,4 Å et 38,4 Å selon le plan cristallographique exposé. Ces valeurs correspondent à des teneurs limites de 1,2 et 2,2 % de fer pour une monocouche saturée de Fe_2O_3 à la surface externe de la ZSM-5. On utilisera la valeur moyenne de 1,7% de fer.

D'autre part, on a calculé la teneur en fer fictive équivalente au rapport des intensités approximatives ESCA (I_{Fe}/I_{Si}) dans le cas où le fer détecté serait réparti en une monocouche à la surface externe de l'échantillon. Ceci revient, bien entendu, à négliger la contribution du fer à l'intérieur des grains de H-ZSM-5. Le modèle utilisé et le calcul sont décrits **dans la référence (A-6)**. Les résultats sont reportés au tableau **XXIX.**

Les teneurs calculées pour les échantillons GL-1-74D et GL-1-74C, correspondant à un maximum du rapport I_{Fe}/I_{Si}

Echantillon	I_{Fe}/I_{Si}	% Fe monocouche	100 x $\frac{\% Fe_{monocouche}}{\% Fe_{total}}$
GL-1-134	0,26	0,12	6,7
GL-1-117	1,03	0,48	9,6
GL-2-31C	2,24	1,1	27,5
GL-1-74A	0,074	0,035	3,9
GL-1-74B	0,43	0,20	12,0
GL-1-74C	1,38	0,60	25,1
GL-1-74D	2,67	1,3	38,1
GL-1-74E	2,8	1,35	31,5
GL-1-82B	1,9	0,9	19,5

TABLEAU **XXIX:** *TENEURS EN FER EQUIVALENTES A UNE MONOCOUCHE D'OXYDE Fe_2O_3 DEPOSEE A LA SURFACE EXTERNE DE H-ZSM-5, CALCULEES A PARTIR DES INTENSITES ESCA*

visible sur la courbe de la figure 14, sont inférieures à la teneur moyenne calculée de 1,7% pour une monocouche saturée à la surface externe de la ZSM-5. Ceci confère une certaine plausibilité au modèle d'une monocouche d'oxyde de fer répartie à la surface extérieure des particules de zéolithes pour les échantillons dont la teneur globale est inférieure à 4%. Puisque le modèle néglige la contribution du fer à l'intérieur des pores, les teneurs calculées présentées au tableau XXIX doivent être considérées comme des maxima pour les teneurs réparties en une monocouche externe. Etant donné que ces teneurs calculées sont toutes inférieures à la valeur de 1,7% correspondant à une monocouche externe complète, on peut en déduire que le modèle n'indique pas que la situation de cette monocouche soit jamais atteinte. Cela pourrait tenir au rôle joué par l'acidité de la zéolithe. En effet, on a déjà montré qu'une zéolithe non activée, donc peu acide, retenait moins de fer que le même échantillon activé. Ainsi, lors de la calcination du fer, le ferrocène qui interagit avec les sites acides de la surface externe serait plus facilement fixé et aurait moins tendance à se volatiliser. Le rôle des sites acides est d'autant plus important que la vitesse de calcination est élevée. Une calcination rapide, favorise la volatilisation du ferrocène et résulte alors à un dépôt de fer à la surface du support beaucoup plus dispersé.

Le dépôt d'une quantité supplémentaire de fer, dans ces conditions de préparation ne peut s'effectuer qu'en augmentant la quantité de fer fixée à l'intérieur de la zéolithe et/ou en déposant plus de fer à la surface externe de la zéolithe. Dans ce dernier cas, le dépôt s'accompagne d'agglomération. C'est probablement l'un de ces phénomènes ou les deux à la fois que reflète l'augmentation de teneur en fer observée sur GL-1-117. Au premier abord, la chute considérable du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ par rapport à ceux de GL-1-74D et GL-1-74E, indiquerait un appauvrissement en fer de la surface, compensé par un enrichissement en fer à l'intérieur du support zéolithique. Or, d'une part, on a calculé précédemment que la quantité de fer déposé à l'intérieur des pores est de l'ordre de 3,0%. D'autre part, les résultats de l'analyse ESCA des échantillons GL-1-74D et GL-1-74E montrent que la teneur maximale de fer déposé avec une dispersion maximale est de l'ordre de 1,3%. La combinaison de ces deux observations nous conduit à affirmer qu'il est peu probable d'atteindre un dépôt de 5% en fer avec un appauvrissement de la surface en fer, si l'on conserve un état de grande dispersion. En effet, le rapport (I_{Fe}/I_{Si}) mesuré pour GL-1-117 correspondrait à 0,5% de fer dispersé à la surface externe de ZSM-5.

Vérifions donc si l'accroissement de la teneur en fer avec une agglomération de particules d'oxyde de fer est

compatible avec le rapport des intensités (I_{Fe}/I_{Si}) mesurées. L'analyse DRX de GL-1-117 montre d'autre part que la taille des particules doit être inférieure à 50 Å environ. Le modèle développé nous montre que dans le cas limite ou les particules de Fe_2O_3 (cubes d'arête c) ont une taille moyenne c de 50 Å, le rapport (I_{Fe}/I_{Si}) mesuré correspond à une teneur de 1,7% de fer à la surface externe, si celle-ci a une aire de 25 m^2/g. Il s'agit d'une valeur supérieure aux 1,3% de GL-1-74E. L'hypothèse de l'agglomération peut donc expliquer les résultats obtenus pour les rapports d'intensités ESCA(branche décroissante à la figure 14).

L'échantillon GL-1-82B se situe entre les deux échantillons GL-1-74E et GL-1-117 en terme de teneurs totales en fer et en termes de rapports $(I_{Fe}/I_{Si})_{sup.}$ calculés. Rappelons qu'en comparaison de GL-1-117, la quantité initiale de fer sous forme ferrocène utilisée pour la préparation de GL-1-82B est trois fois supérieure et conduit à une teneur inférieure en fer. On a évoqué une volatilisation en proportion plus importante du ferrocène lors de la calcination pour expliquer le fait que la quantité de fer fixé décroît quand le rapport fer (ferrocène)/ZSM-5 initial dépasse une valeur de 20-25 qui correspond au cas de GL-1-117. Ceci résulte alors en une quantité moindre de fer fixé à la surface que dans le cas de GL-1-117

mais avec cependant une plus grande dispersion comme en témoigne le rapport $(Fe/Si)_{sup}$ plus élevé.

On peut donc considérer que le catalyseur GL-1-117 correspond à un cas optimum pour lequel les particules de ferrocène avant la calcination sont suffisamment petites pour interagir avec la surface des grains de zéolithe. Au-delà d'un certain rapport ferrocène/zéolithe, il se forme des particules plus grosses de ferrocène lors de l'évaporation du solvant, qui laisse alors moins de fer après l'étape finale de calcination. Ceci est illustré par le shéma A de la figure 16.

Analysons le cas de GL-2-31C, pour lequel le dépôt est effectué dans des conditions voisines de celles de GL-1-117, excepté que la vitesse de calcination est plus lente. On a déjà observé (figure 1) qu'une montée lente en température lors de la calcination favorise la fixation du fer. La teneur en fer plus faible de GL-2-31C, en comparaison de GL-1-117, réside essentiellement dans la différence des supports zéolithiques. En effet, H-ADZ-44, utilisée pour la préparation de GL-2-31C, semble avoir une surface externe plus faible que H-LMZ-7, support zéolithique dans GL-1-117.

La décroissance du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ avec la durée de décapage à l'Ar^+ est plus graduelle dans le cas de GL-2-31C (figure 15). Ceci indique la présence de particules de

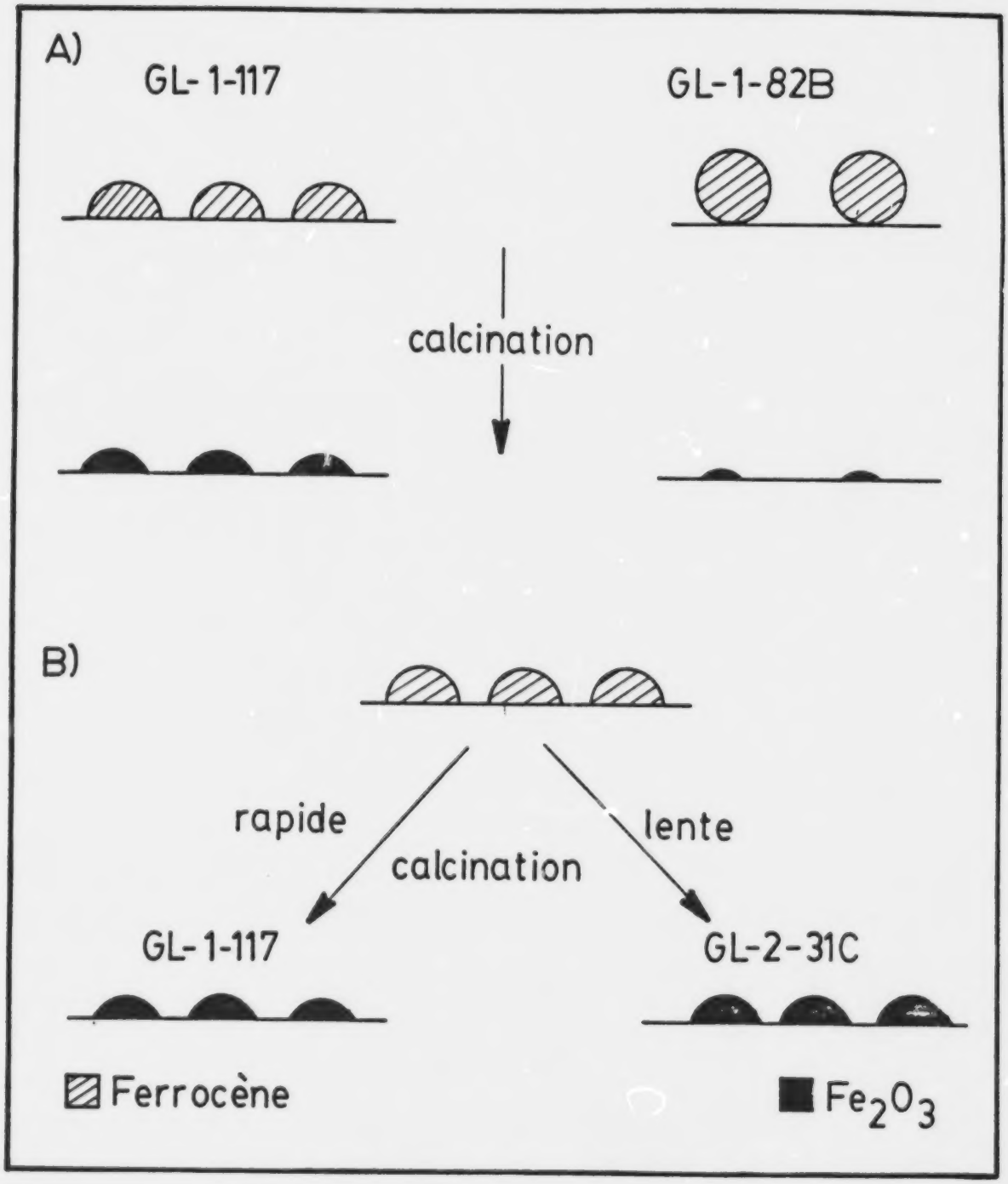


FIGURE 16: SCHEMAS ILLUSTRANT L'ETAT DE SURFACE DE CATALYSEURS Fe/H-ZSM-5 PREPARES A PARTIR DU FERROCENE -A) SELON LE RAPPORT DES QUANTITES INITIALES FERROCENE/H-ZSM-5 -B)SELON LA VITESSE DE CALCINATION

Fe_2O_3 de plus grande épaisseur à la surface de la zéolithe. La diminution du rapport $(Fe/Si)_{sup}$ observée après 20 et 80 minutes de décapage peut s'expliquer aussi par un appauvrissement graduel vers l'intérieur des couches internes de la zéolithe. Cependant, dans le cas des deux échantillons GL-2-31C et GL-1-117, pour lesquels l'état du mélange sec ferrocène/H-ZSM-5 est comparable, une volatilisation moindre doit conduire au dépôt de particules de plus grande taille dans le cas de GL-2-31C. Ceci peut s'illustrer selon le schéma B de la figure 16.

2.B Dépôt avec le dibenzoyl-ferrocène

Des échantillons de teneur en fer variant de 2,0% Fe à 15,8% Fe ont été analysés en ESCA. Les spectres des régions du Fe_{2p} sont reproduits à la figure 17. L'allure de ces spectres est caractéristique du fer dans l'état d'oxydation +3, même aux plus faibles teneurs en fer, dénotant la présence de Fe_2O_3.

Les énergies de liaison des niveaux Fe_{2p} sont indiquées au tableau XXX. L'énergie du $Fe_{2p_{3/2}}$ est voisine de 710,0 eV pour tous les échantillons, une valeur nettement inférieure à celle de Fe^{3+}, soit 711,0 eV. Cet écart résulte d'une surestimation de la correction de l'effet de charge effectuée sur l'énergie du Si_{2p}, élément du support isolant. Si les aggrégats d'oxyde de fer Fe_2O_3 ne sont pas en contact intime avec le support, la correction sur l'énergie de liaison

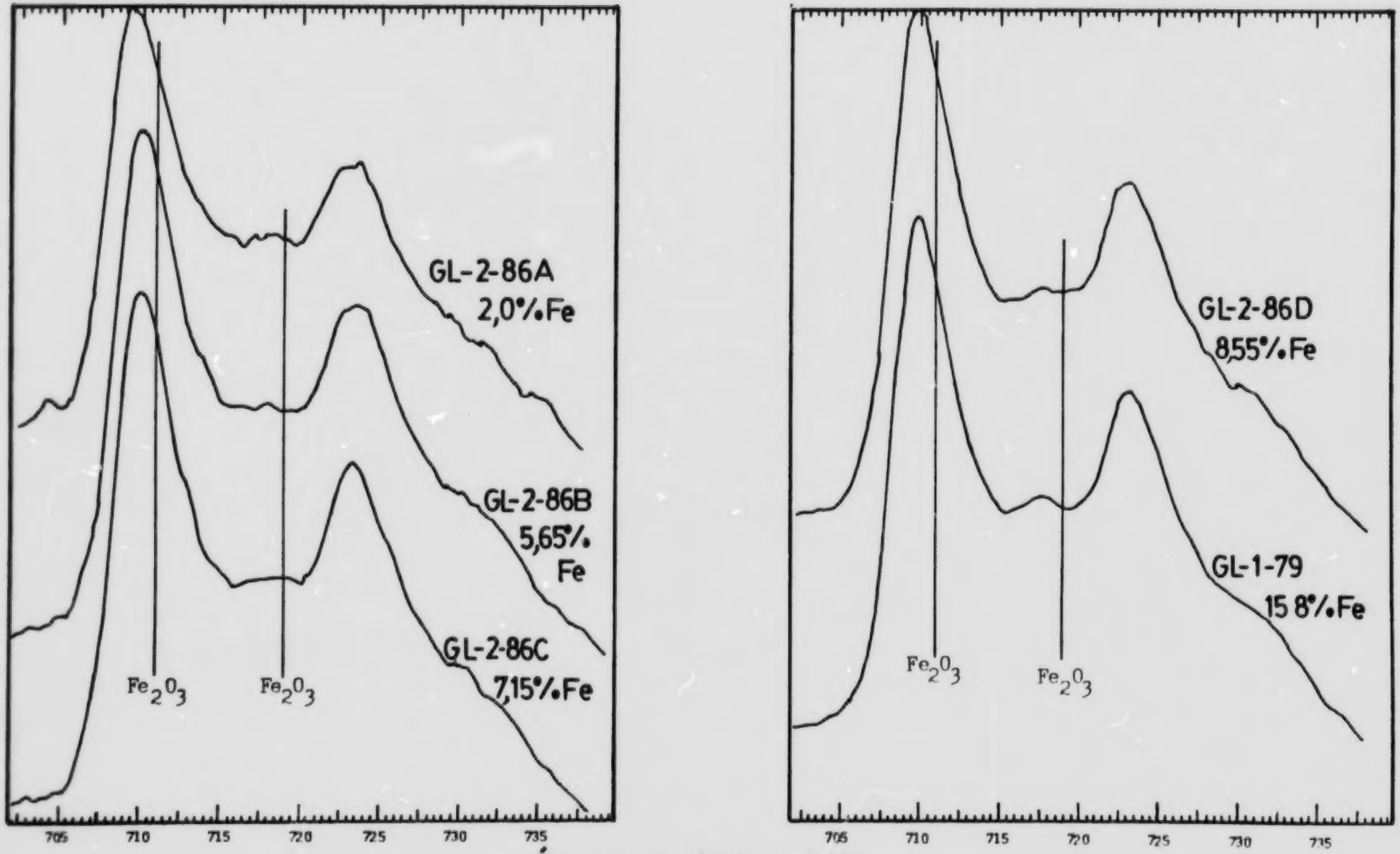


FIGURE 17: SPECTRES ESCA DU FER (lignes 2p) DANS DES DEPOTS PREPARES A PARTIR DU DIBENZOYL-FERROCENE

Echantillon	ΔE charge a) (eV)	O_{1s} (eV)	$Fe_{2p_{3/2}}$ (eV)	$Fe_{2p_{1/2}}$ (eV)	$I_{Si_{2p}}$ x 10^{-3}	$I_{Fe_{2p}}$ x 10^{-3}	I_{Fe}/I_{Si}	(Fe/Si) sup x 10^3	(Fe/Si) global x 10^3
GL-2-86A 2,0 % Fe	6,9	532,1	709,5	723,0	58,5	17,0	0,29	17,0	21,7
GL-2-86B 5,65% Fe	5,4	532,0	710,2	723,9	41,8	56,5	1,35	77,5	64,3
GL-2-86C 7,15% Fe	6,1	532,1	710,1	723,2	46,7	83,5	1,79	103,0	83,5
GL-2-86D 8,55% Fe	6,25	532,1	710,1	723,0	50,9	96,3	1,89	109,0	105,0
GL-1-79 15,8% Fe	6,7	b) 532,2	710,0	723,1	45,7	173,0	3,80	221,0	220,0
GL-1-145 4,6 % Fe	7,2	-	710,2	723,5	69,6	19,0	0,27	16,0	53,0
GL-1-145 décapé 20'	6,7	-	710,4	722,8	69,5	20,5	0,30	17,5	53,0
GL-1-145 décapé 80'	5,9	-	c) 710,9	723,6	67,9	20,4	0,30	17,5	53,0

a) Correction des énergies de liaison pour l'effet de charge, calculée en fixant le Si_{2p} à 102,3eV
b) On distingue un pic à ~ 529,0 eV
c) Avec un épaulement à ~ 707,0 eV.

TABLEAU XXX: RESULTATS DE L'ANALYSE ESCA D'ECHANTILLONS Fe/H-ZSM-5 PREPARES A PARTIR DU DIBENZOYL-FERROCENE

pour l'effet de charge est surévaluée pour les éléments de l'oxyde de fer, bon conducteur et donc moins affecté par l'effet de charge. Ceci est confirmé par l'énergie de l'O_{1s} de l'oxyde Fe_2O_3 pour l'échantillon de teneur la plus élevée, 15,8%. En effet, celle-ci est de 529,0 eV, soit 1 eV en-deçà de la valeur raportée dans la littérature (72,73).

Ce phénomène explique la variation observée des ΔE_{charge} lors du décapage ionique de GL-1-145 (4,6% Fe), indiquées au tableau XXX ΔE_{charge} diminue sensiblement avec la durée du décapage. Lors du décapage, des résidus de fer décapé se redéposent sur le support isolant, avec pour effet d'augmenter la conductivité superficielle de celui-ci et réduire l'effet de charge. Une telle variation de ΔE_{charge} n'a pas lieu sur les catalyseurs préparés à partir du ferrocène, signe d'une excellente dispersion du fer dans l'échantillon initial, avant décapage.

Les résultats de l'analyse ESCA du catalyseur GL-1-145 (4,6% fer) sont rapportés au tableau XXX. Les spectres de la région du Fe_{2p} avant et après décapage sont représentés à la figure 12. Le rapport $(Fe/Si)_{sup}$ mesuré sur le catalyseur GL-1-145 montre que celui-ci a une quantité de fer exposé au faisceau comparable à celle de GL-1-134, de teneur en fer pourtant inférieure (1,8% Fe). Une interprétation possible est un enrichissement des couches internes de la zéolithe avec le dépôt à partir du dibenzoyl-ferrocène. Toutefois,

trois observations sont à l'encontre d'une telle affirmation. La première découle de l'analyse DRX de GL-1-145. Le spectre de diffraction possède des pics intenses (en comparaison de ceux du support zéolithique) indiquant une agglomération importante de l'oxyde de fer Fe_2O_3. En deuxième lieu, les résultats d'adsorption de pyridine mettent en évidence un échange ionique moindre des protons de la zéolithe par des cations Fe^{2+} en comparaison de GL-1-117, de teneur en fer voisine de celle de GL-1-145. Or on peut s'attendre à ce que le degré d'échange augmente avec la quantité totale de fer déposée à l'intérieur des pores de H-ZSM-5. Enfin, les résultats du décapage à l'argon, présentés plus loin, indiquent que le fer est réparti également dans le catalyseur. Ceci indique que le faible rapport $(Fe/Si)_{sup}$ résulte probablement de l'agglomération importante de l'oxyde de fer Fe_2O_3 à la surface extrême du support.

Lors du décapage ionique, le fer est réduit jusqu'à l'état de valence (0), comme le dénote l'épaulement marqué à 707,0 eV du spectre ESCA du Fe_{2p} après 80 minutes de décapage à la figure 12. Si l'on compare ces effets sur GL-1-145 et GL-1-134, il semble que la réduction soit plus effective sur le catalyseur au fer déposé avec le dibenzoylferrocène. Ceci est un indice supplémentaire d'une faible interaction du fer déposé avec le support dans ce type de dépôt. Un effet sembable a été rapporté par Stencel et al (51).

Le rapport $(Fe/Si)_{sup}$ varie peu avec la durée du décapage (figure **15**). Le fer est donc uniformément distribué dans le catalyseur. Non seulement le rapport ne change pas, mais également les quantités respectives de Fe et Si détectées, les aires des pics du Fe_{2p} et Si_{2p} étant à peu près constantes (tableau **XXX**).

D'autre part, $(Fe/Si)_{sup}$ varie d'une façon monotone, proche de la linéarité. avec $(Fe/Si)_{global}$. Cette variation est représentée à la figure **14**. La teneur en fer affecte donc peu le dépôt pour des conditions identiques de préparation (dilution, calcination, quantités en jeu) du point de vue de la dispersion/agglomération des particules d'oxyde de fer. Ces différences, en comparaison des dépôts à partir du ferrocène, tiennent essentiellement aux faits que le dibenzoylferrocène ne se sublime pas et ne pénètre **pas à l'intérieur** des pores de la ZSM-5.

2.C Catalyseurs au palladium et au ruthénium

L'analyse de surface des catalyseurs Pd/H-ZSM-5 et Ru/H-ZSM-5 est beaucoup moins approfondie que celle des catalyseurs au fer. En fait, un seul échantillon de chaque type a été étudié, soit GL-2-58 (4,1% Pd/H-ADZ-44) et GL-2-33 (2,6% Ru/H-ADZ-44).

Les résultats obtenus pour l'échantillon au Pd sont indiqués au tableau **XXXI.** Les spectres de la région du Pd_{3d}

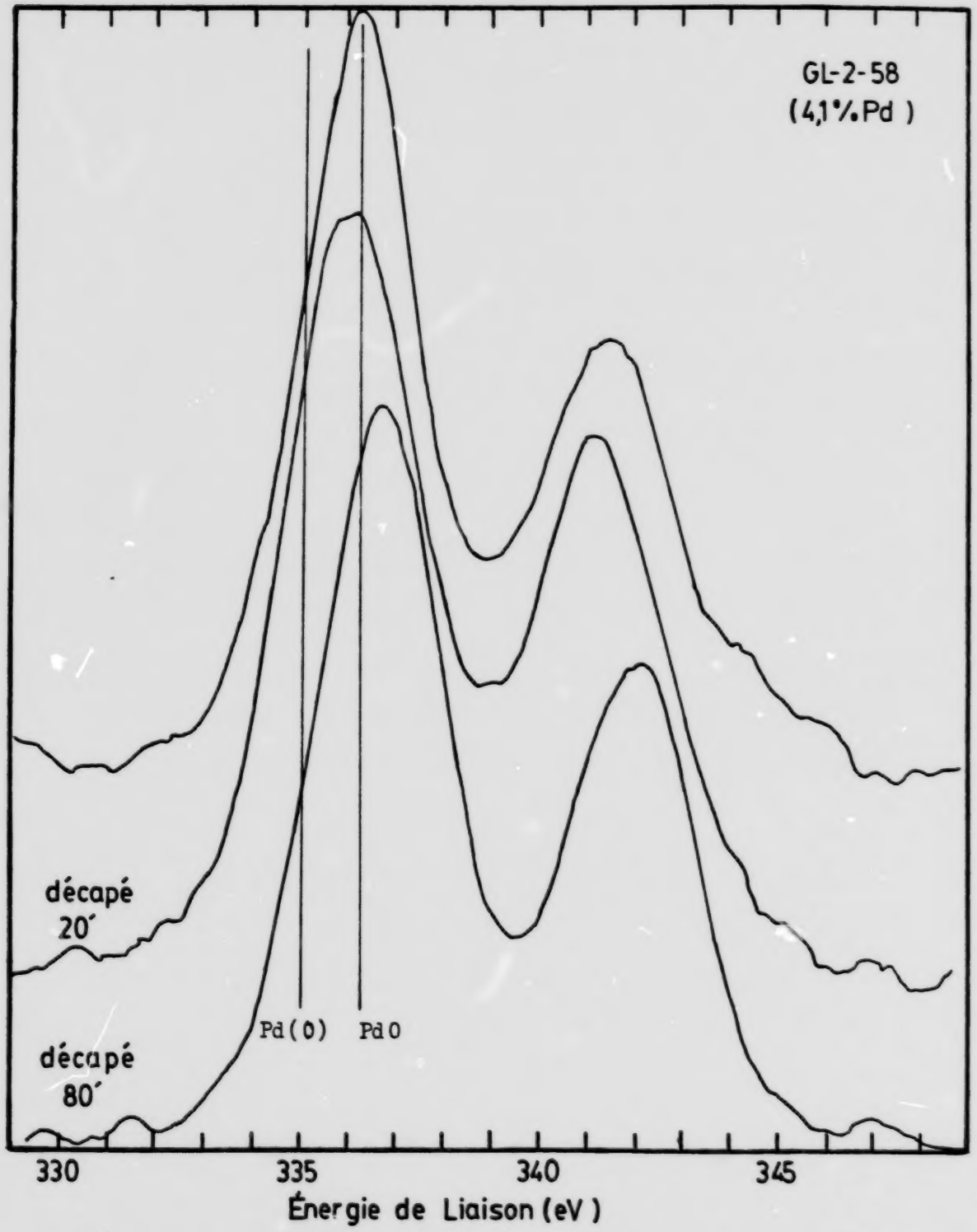


FIGURE 18: SPECTRES ESCA DU PALLADIUM (lignes 3d) DANS UN ECHANTILLON Pd/H-ZSM-5 AVANT ET APRES DES DECAPAGES SUCCESSIFS A L'ARGON

Echantillon	ΔE charge (eV) a)	O_{1s} (eV)	$Pd_{3d_{5/2}}$ (eV)	$Pd_{3d_{3/2}}$ (eV)	$I_{Si_{2p}}$ x 10^{-3}	$I_{Pd_{3d}}$ x 10^{-3}	I_{Pd}/I_{Si}	(Pd/Si) sup x 10^3	(Pd/Si) global x 10^3
GL-2-58 4,1% Pd	5,9	532,1	336,4	341,4	46,2	14,0	0,30	18,0	24,3
GL-2-58 décapé 20'	6,25	532,1	336,2	341,3	91,7	22,0	0,24	14,5	24,3
GL-2-58 décapé 80'	5,75	532,15	336,7	342,1	87,1	26,0	0,30	18,0	24,3

a) Correction de l'énergie de liaison dûe à l'effet de charge en référant le Si_{2p} à 102,8 eV.

TABLEAU XXXI: RESULTATS DE L'ANALYSE ESCA DE L'ECHANTILLON GL-2-58 (4,1% Pd/H-ADZ-44)

Etat d'oxydation	Référence BE (eV)	BE $Pd_{3d_{5/2}}$ (eV)	BE $Pd_{3d_{3/2}}$ (eV)	Composé	Réf.
0	Si_{2p}=103,2	335,3	-	Pd/SiO_2	[85]
0	"	335,0	-	Pd noir	[85]
0	Si_{2p}=103,0	335,4	-	2% Pd / Na-ZSM-5	[86]
0	Si_{2s}=154,0	335,4	340,5	Pd / Y	[87]
0	-	335,0	340,5	Pd/carbone	[66]
0	Si_{2p}=103,0	335,2	340,6	$Pd^{o}/NaNH_4Y$	[68]
0	"	336,4	341,6	Pd^{o} disp. atomique/ $NaNH_4Y$	"
+1	"	337,1	342,5	Pd^{+} site cationique/ $NaNH_4Y$	"
+2	"	339,2	344,3	Pd^{2+} site cationique /$NaNH_4Y$	"
+2	Si_{2p}=103,0	337,2	-	2% PdO/ Na-ZSM-5	[86]
+2	Si_{2p}=103,2	336,3	-	PdO/SiO_2	[85]
+2	-	336,3		PdO	[88]
0	-	335,0		Pd^{o} métal	"

TABLEAU XXXII: *ENERGIES DE LIAISON (BE) DES NIVEAUX Pd_{3d} RAPPORTEES DANS LA LITTERATURE POUR DIFFERENTS ETATS D'OXYDATION DU PALLADIUM*

sont représentés à la figure **18**. On trouve au tableau **XXXII** les énergies de liaison caractéristiques des états d'oxydation du palladium. Les niveaux $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du Pd de l'échantillon GL-2-58 ont respectivement une énergie de 336,4 et 341,4 eV, caractéristiques du Pd^{2+} dans l'oxyde PdO.

Après 20 minutes de décapage à l'argon, le pic $3d_{5/2}$ s'élargit du côté des énergies de liaison basses. Ceci est dû probablement à la réduction de l'oxyde par le faisceau d'Ar^+, pratiquement tous les oxydes de métaux de transition étant sujets à cet effet (**71**) .

Après 80 minutes de décapage, on observe un déplacement du spectre Pd_{3d} vers les énergies de liaisons élevées. Les bandes $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ sont alors respectivement à 336,7 et 342,1 eV. Ces valeurs sont proches de celles raportées par Vedrine et al(**68**)dans leur étude sur des échantillons Pd-Na-NH_4/Y, soit 337,1 et 342,5 ± 0,2 eV en référant le Si_{2p} à 103,0 eV, soit 336,9 et 342,3 eV en réferant le Si_{2p} à 102,8 eV. Ils affectent ces valeurs à des espèces Pd^+ stabilisées dans les sites cationiques de la zéolithe, présence supportée par des analyses en RPE. On détecte donc éventuellement du Pd^+ dans les couches internes de la ZSM-5, introduit par échange ionique avec les protons et stabilisé par le support zéolithique.

Les rapports $(Pd/Si)_{sup}$ ont été calculés à partir de l'aire des pics Pd_{3d} et Si_{2p} et rapportés au tableau XXXI. Le détail des calculs est présenté à l'annexe E . Alors que le rapport varie peu avec la durée du décapage, l'aire du pic du Si_{2p} double après 20 minutes de décapage puis ne varie plus pour une période prolongée de décapage. Ceci indique que l'oxyde de palladium PdO recouvre une grande partie de la surface du support, sur une épaisseur suffisante pour atténuer grandement les photoélectrons émis par le silicium de la zéolithe. L'aire des pics de Pd_{3d} est multipliée par un facteur de 1,5 après 20 minutes de décapage puis croît légèrement après 60 minutes de décapage supplémentaire. Ceci s'explique par une plus grande dispersion du Pd situé à l'intérieur de la ZSM-5 alors que l'oxyde à la surface est aggloméré, fait qui est confirmé par les résultats d'analyse en diffraction de rayons-X.

Les résultats concernant l'échantillon au Ru sont au tableau XXXIII. Les spectres ESCA de la région du Ru_{3d} sont reproduits à la figure 19. Les énergies caractéristiques des états d'oxydation du Ru sont listées au tableau XXXIV.

Il apparait dans le spectre du Ru_{3d} que le C_{1s} interfère avec le pic du $Ru_{3d_{3/2}}$. La présence de carbone à la surface de l'échantillon provient de résidus carbonés de la décomposition du ruthénocène. Les énergies de liaisons du Ru_{3d} et

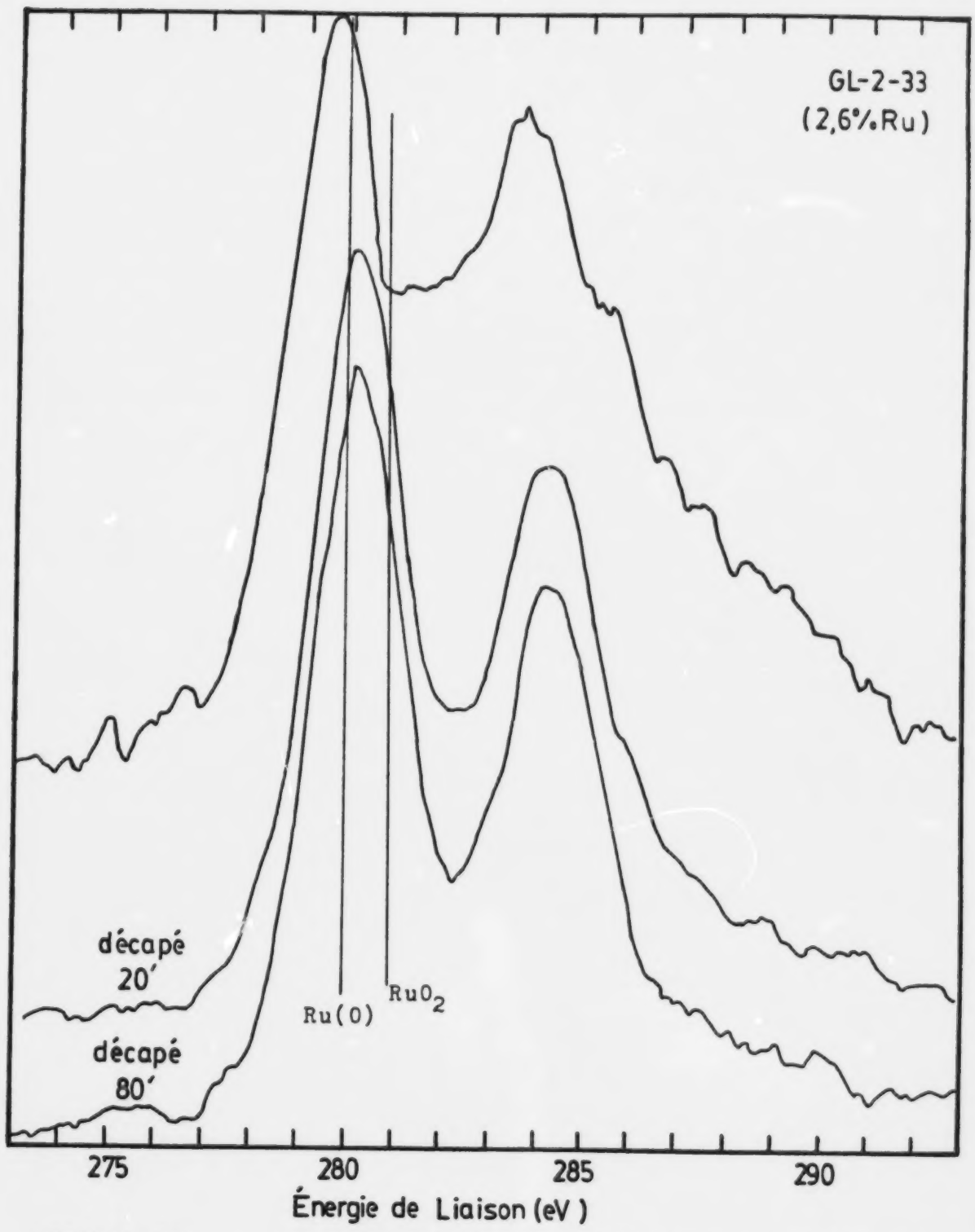


FIGURE 19: SPECTRES ESCA DU RUTHENIUM (lignes 3d) DANS UN ECHANTILLON Ru/H-ZSM-5 AVANT ET APRES DES DECAPAGES SUCCESSIFS A L'ARGON

Echantillon	ΔE charge (eV) a)	Ru $3p_{1/2}$ (eV)	Ru $3d_{5/2}$ (eV)	Ru $3d_{3/2}$ (eV)	$I_{Si_{2p}}$ x 10^{-3}	$I_{Ru_{3p_{\frac{1}{2}}}}$ x 10^{-3}	$I_{Ru_{3d}}$ x 10^{-3}	$(Ru/Si)^{sup}_{3p}$ x 10^{3}	$(Ru/Si)^{sup}_{3d}$ x 10^{3}
GL-2-33 2,3 % Ru	6,7	461,2 ± 0,1	279,8 ± 0,1	283,8 ± 0,2	49,4	3,8	10,3	13,5	15,5
GL-2-33 décapé 20'	5,7	461,5 ± 0,1	280,3	284,3	48,6	6,0	17,3	21,5	27,0
GL-2-33 décapé 80'	5,35	461,6 ± 0,2	280,2	284,3	48,7	4,2	13,1	15,0	20,0

a) Correction de l'énergie de liaison dûe à l'effet de charge en référant le Si_{2p} à 102,8 eV.

TABLEAU XXXIII: *RESULTATS DE L'ANALYSE ESCA DE L'ECHANTILLON GL-2-33 (2,6% Ru/H-ADZ-44)*

Etat d'oxydation	Référence Energie de liaison (eV)	Ru $3p_{1/2}$ (eV)	Ru $3d_{5/2}$ (eV)	Ru $3d_{3/2}$ (eV)	Composé	Réf.
0	$Au_{4f_{7/2}}$=84,0	-	280,0	-	Ru métal	[67]
0	$Pt_{4f_{7/2}}$=71,1	462,2	279,9	-	"	[89]
0	-	461,1	-	-	Ru(001)	[90]
0	Si_{2p}=102,7	-	280,1	-	Ru(~15Å)/NaY	[69]
0	"	-	281,0	-	Ru(~10Å)/NaY	"
0	"	-	280,0	-	Ru(ester)NaY	"
+1	"	-	281,4	-	Ru/NaY	"
+4	"	-	281,9	-	RuO_2(inter.) /NaY	"
+4	"	-	281,0	-	RuO_2(exter.) /NaY	"
+4	$Au_{4f_{7/2}}$=84,0	-	280,7	-	RuO_2	[67]
+4	"	-	281,4		$RuO_2,x\,H_2O$	"
+6	"	-	282,5	-	RuO_3	"
+8	"	-	283,3		RuO_4	"

TABLEAU XXXIV: *ENERGIES DE LIAISON (BE) DES NIVEAUX 3d ET $3p_{\frac{1}{2}}$ DU RUTHENIUM RAPPORTEES DANS LA LITTERATURE POUR DIFFERENTS ETANT D'OXYDATION DU RUTHENIUM*

$Ru_{3p_{1/2}}$ observées semblent correspondre à du ruthénium à l'état métallique. Ceci est en désaccord avec les résultats de diffraction de rayons-X qui mettent en évidence des particules de RuO_2 assez agglomérées. Ces faibles énergies de liaison des niveaux du ruthénium peuvent s'expliquer par **la présence de ruthénium métallique à la surface externe des microcrystallites de l'oxyde de RuO_2. Une telle hypothèse a été proposée dans la référence 27.**

Sous l'effet du décapage à l'argon, les valeurs des énergies de liaison des niveaux de Ru augmentent légèrement, se situant entre les valeurs caractéristiques du Ru(o) et du Ru^{4+}. En outre, le spectre du Ru_{3d} montre que le décapage élimine totalement le contaminant carboné de la surface du catalyseur.

Ces variations d'énergies peuvent s'expliquer par la combinaison de deux effets:

> d'une part, au cours du décapage, des atomes de Ru arrachés sont redéposés sur le support zéolithique, augmentant ainsi sa conductivité électrique superficielle. Ceci conduit à rendre la correction de l'effet de charge valable à la fois pour le support et le ruthénium supporté. Ceci se traduit d'ailleurs par la diminution observée de ΔE_{charge} avec le décapage et une augmentation des énergies de liaison après correction pour l'effet de charge, par

rapport à l'échantillon initial;

d'autre part, la réduction de l'oxyde de ruthénium par le faisceau résulte en un état d'oxydation entre le Ru^{4+} et $Ru^{(o)}$.

On ne peut cependant écarter l'existence d'un état de valence $Ru^{\delta+}$, correspondant à des ions ruthénium échangés dans ZSM-5. Les calculs des rapports $(Ru/Si)_{sup}$ à partir des aires des pics Si_{2p}, $Ru_{3p_{1/2}}$ et Ru_{3d}, sont détaillés dans la référence (A-6). D'un point de vue quantitatif, on remarque d'abord que le rapport $(Ru/Si)_{sup}$ est systématiquement plus faible quand il est calculé à partir du niveau $3p_{1/2}$. En fait le signal du $Ru_{3p_{1/2}}$ est produit par des photoélectrons émergeant d'une profondeur moindre, car ceux-ci possèdent une énergie cinétique plus faible que les photoélectrons des niveaux 3d.

Après 20 minutes de décapage, on observe une nette augmentation du rapport $(Ru/Si)_{sup}$. Ceci correspond en fait à une plus grande intensité des bandes du Ru, l'aire du Si_{2p} étant peu affectée par le décapage. Le premier décapage élimine la couche de carbone. Ceci a pour effet d'augmenter la profondeur analysée des particules d'oxydes et donc l'intensité des pics Ru_{3d} et $Ru_{3p_{1/2}}$.

CHAPITRE III

ESSAIS CATALYTIQUES

1. Montage expérimental 137
2. Réactifs 140
3. Mode opératoire 140
4. Analyse des produits de réaction 146
5. Résultats expérimentaux 151
   - 5.1 Conversion du méthanol sur les supports zéolithiques 151
   - 5.2 Conversion du gaz de synthèse 158
   - 5.3 Conversion du méthanol sur les catalyseurs métal/ZSM-5 184
   - 5.4 Conversion du méthanol en présence de monoxyde de carbone 197

ESSAIS CATALYTIQUES

1. Montage expérimental

Le montage expérimental avec lequel les essais de réactions ont été réalisés est représenté à la figure 20 .

Une masse de catalyseur de 1 à 1,1 gramme est placée entre deux bouchons de laine de verre au centre d'un microréacteur tubulaire en acier inoxydable, de diamètre intérieur de 6 mm et de longueur 38 cm. Le volume non occupé par la poudre est rempli de billes de verre de 2 mm de diamètre. Cette configuration permet un préchauffage des réactifs avant qu'ils n'atteignent le catalyseur.

Le réacteur est placé dans un bloc chauffant dont la température est fixée à l'aide d'un contrôleur de température Eurotherm (TC). Un répartiteur en aluminium assure une bonne uniformité de la température dont l'écart entre le milieu du réacteur et les extrémités n'excède pas 15°C. Les indications des thermocouples fixés contre la paroi extérieure du réacteur sont données sur un lecteur à affichage numérique (TR).

Le débit des gaz réactifs est fixé à l'aide d'une boucle de régulation, composée d'un débitmètre de masse (MF), un contrôleur de débit Matheson, modèle 8240 (FC) et d'une vanne de régulation (CV). La valeur du débit mesurée est lue sur un écran à affichage numérique.

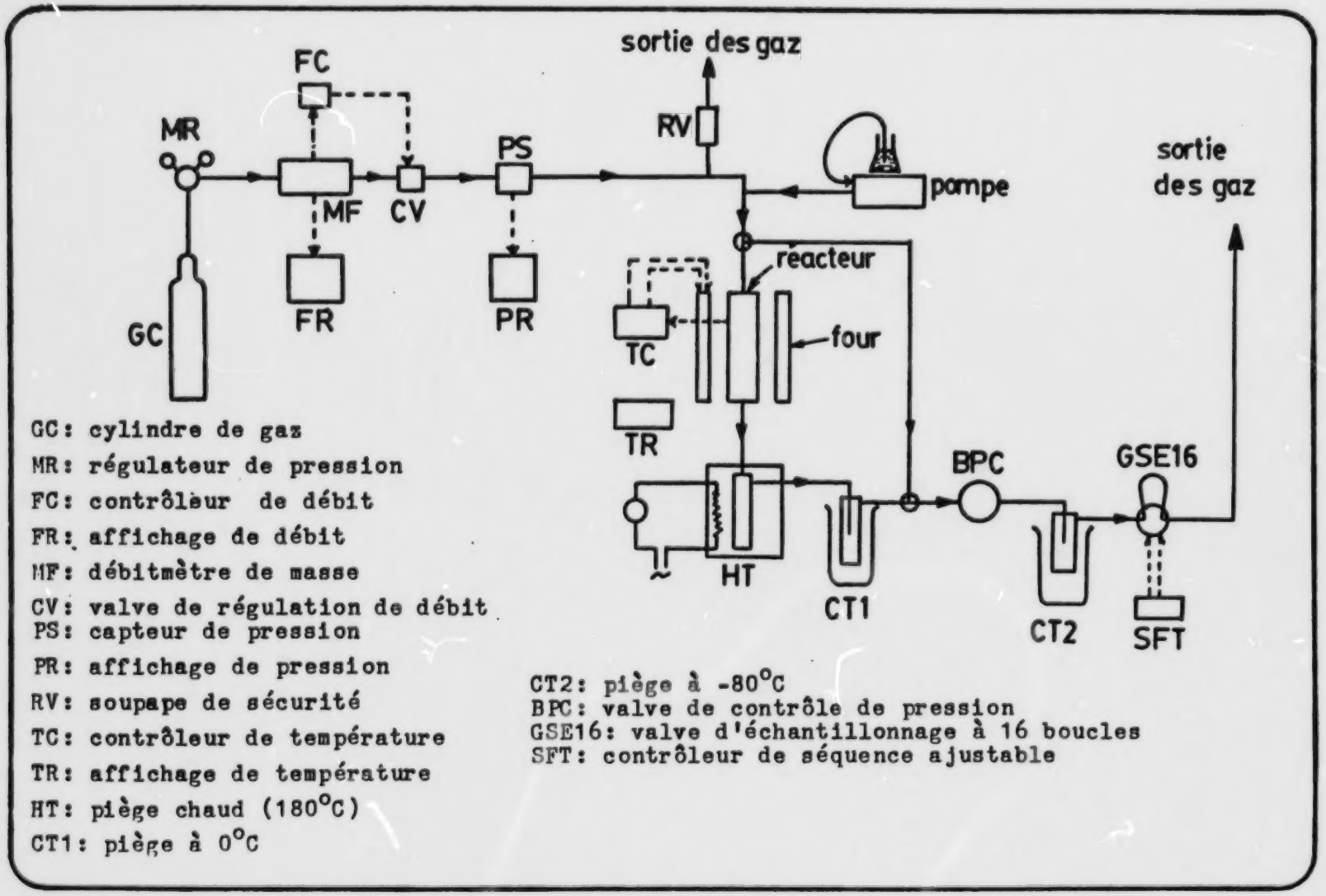


FIGURE 20 : MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LES ESSAIS CATALYTIQUES

Un capteur de pression Sensotec (PS) modèle 5R permet de lire la pression à l'entrée du réacteur sur un autre moniteur à affichage numérique (PR).

Une pompe Gilson, modèle 302, de type chromatographie en phase liquide à haute pression, permet d'injecter sous pression une alimentation liquide à l'entrée du réacteur. La gamme de débit va de 5 µl/mn à 5 ml/mn.

A la sortie du réacteur, trois fractions liquides peuvent être collectées. La première peut être recueillie dans un piège en acier inoxydable (HT), chauffé à l'aide d'un ruban chauffant. Un rhéostat de type Variac permet de fixer la température du piège, généralement entre 150 et 200°C, selon l'alimentation. La seconde fraction est prise dans un piège CT1 plongé dans un mélange eau-glace, à 0°C, tandis que la troisième est condensée dans un piège CT2 maintenu dans un bain acétone-glace sèche, à -80°C.

Une vanne de contrôle de pression Tescom (BPC), située entre le piège à 0°C, CT1, et celui à -80°C, CT2, maintient la pression dans le système à une valeur constante. On ne peut opérer à une pression supérieure à 500 psia, valeur maximale imposée par la vanne de régulation de débit associée au débitmètre de masse.

Les produits de réaction non condensés à -80°C sont échantillonnés à des temps réguliers à l'aide d'une vanne automatique

Valco (GSE 16) à seize boucles de 1 ml chacune, commandée par un contrôleur de fréquence ajustable (SFT).

2. Réactifs

Selon le type d'essai catalytique à réaliser, différents gaz ont été alimentés au réacteur. Ces gaz sont les suivants:

- un mélange CO/H_2, 49,8% en volume de CO, 50,2% en volume d'H_2, préparé par la compagnie Linde;
- un gaz porteur inerte, l'hélium, vendu par Linde sous la dénomination "Research Grade", de pureté 99,9999%;
- du monoxyde de carbone, CO, de la compagnie Linde de qualité "Research Grade" et de pureté 99,97%. Les principales impuretés sont N_2 (<100 ppm), et des hydrocarbures (<150 ppm);
- de l'hydrogène H_2, de la compagnie Linde de qualité "Research Grade" et de pureté 99,9999%.

Le méthanol alimenté est de pureté 99,99% et provient de la compagnie Fisher.

3. Mode Opératoire

3.1 Essais de conversion du méthanol en essence

Dans ce type d'essai, le méthanol est alimenté à raison de 30 µl/mn. Ceci équivaut à un débit horaire pondéral (débit massique de méthanol) rapporté à la masse du catalyseur, WHSV, de 1,7 hr^{-1}. La durée de l'injection de méthanol est d'environ

2 heures. Une fois celle-ci achevée, l'essai se poursuit pendant 2 à 3 heures afin de recueillir les produits de réaction qui restent adsorbés sur le catalyseur. Les gaz sont échantillonés à 15 à 20 minutes d'intervalle pendant l'injection du réactif liquide.

Une série d'essais est effectuée sur les zéolithes H-LMZ-7 et H-ADZ-44 qui ont servi de support pour les catalyseurs aux métaux supportés. Un échantillon très pauvre en aluminium, H-GL-2-76 a aussi été testé. La température est de 350^{0}C. Le gaz porteur, de l'hélium, circule à pression atmosphérique avec un débit faible d'environ 4 ml STP/mn. Ces conditions de fonctionnement sont voisines de celles utilisées par Derouane et al (28) pour la conversion du méthanol sur H-ZSM-5.

Ces essais ont en particulier pour but de vérifier si les propriétés de catalyseurs acides des échantillons de zéolithes synthétisés sont comparables à celles rapportées dans la littérature.

Une seconde série d'essais a pour but d'évaluer l'effet de l'ajout du métal à H-ZSM-5 sur l'activité catalytique de celle-ci dans la conversion du méthanol. Ils concernent donc essentiellement les catalyseurs métaux supportés sur H-ZSM-5 mais des blancs sont également effectués avec les zéolithes supports seules. Pour ce type d'essai, les échantillons ne subissent aucun prétraitement spécial après la calcination, dernière étape

de leur préparation, si ce n'est un conditionnement in situ à 200°C sous courant d'hélium pendant 15 heures environ.

Ces essais sont réalisés à 400°C, sous pression atmosphérique. Le débit d'hélium est de 30 ml STP/mn.

3.2_ Essais_de_conversion_du_méthanol_couplée_à_la_réaction du_gaz_à_l'eau

Cette série d'essais a pour but d'évaluer l'activité des catalyseurs fer, ruthénium et palladium déposés sur H-ZSM-5 dans la réaction de conversion par CO de l'eau produite lors de la conversion du méthanol sur H-ZSM-5, en CO_2 et H_2.

La réaction en jeu est la réaction du gaz à l'eau:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (11)$$

Ces essais ont donc lieu en présence de monoxyde de carbone, sous une pression de 300 psia, à une température de 400°C et un débit de gaz réactif de 30 ml STP/mn.

La quantité théorique d'eau produite par déshydratation lors de la conversion du méthanol pour un débit de 30 µl/mn, est donnée par:

$$\text{débit massique de méthanol} \times \frac{\text{poids moléculaire } H_2O}{\text{" " " } CH_3OH} = 24$$

$$\times \frac{18}{32} = 13{,}5 \text{ mg } H_2O/\text{mn}.$$

La conversion totale de cette eau par la réaction du gaz à l'eau requiererait d'un point de vue stoechiométrique:

volume molaire STP de l'eau x débit molaire d'eau =
$24450 \times 13{,}5\,10^{-3}/18 = 18{,}3$ ml STP/mn.

La réaction a donc lieu en présence d'un excès de près de 100% de monoxyde de carbone.

Les catalyseurs métaux supportés sur H-ZSM-5 sont en général prétraités in situ à une température de 300°C, une pression de 300 psia en présence d'un courant de CO de 30 ml STP/mn, pendant 15 heures environ. La température est ensuite élevée à 400°C. L'injection de méthanol commence une à deux heures après que cette température soit atteinte. Ce prétraitement est destiné à établir un état de surface du métal et à éliminer ainsi une éventuelle période d'induction correspondant à la réduction, suivie de la carburisation du métal déposé par CO lors de la mise en route de l'expérience.

Pour certains essais, notamment sur les catalyseurs au ruthénium et au palladium, le prétraitement a lieu en présence d'hélium ou est remplacé par une réduction dans l'hydrogène. Ces catalyseurs avaient montré une activité assez faible en réaction du gaz à l'eau, quand le prétraitement était effectué en présence de CO. Il s'agissait donc de vérifier si un état initial

différent du métal (oxydé quand le prétraitement est dans l'hélium ou réduit en présence H_2), pouvait conduire à une activité plus élevée dans la réaction du gaz à l'eau.

3.3 Essai de réaction du gaz de synthèse CO/H_2

Il s'agit essentiellement d'essais préliminaires. Le même échantillon de catalyseur est étudié à trois températures différentes, dans l'ordre des températures croissantes. La température la plus basse est celle que l'on rencontre en général dans les essais de conversion du gaz de synthèse sur les catalyseurs à base du métal étudié. Cette température est de 300°C pour le fer, 250°C pour le ruthénium et 270°C pour le palladium. Les essais à des températures plus élevées permettent d'évaluer la sélectivité envers la fraction gazoline. La production d'aromatiques sur ZSM-5 est en effet optimale à des températures beaucoup plus élevées (350-400°C) que celles où a lieu en général la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures C_2^+ ou en oxygénés. Il est donc intéressant de déterminer le domaine de températures où la production d'aromatiques est optimale dans un procédé où prennent part deux réactions, la conversion du gaz de synthèse en hydrocarbures ou oxygénés et la conversion de ceux-ci sur la zéolithe H-ZSM-5. D'autre part, ces essais à trois températures différentes nous montrent l'influence de la température sur l'activité du catalyseur étudié dans la réaction du gaz à l'eau (11). La température la plus élevée de réaction est 400°C. Un troisième essai est effectué à une

température intermédiaire.

Avant le premier essai, l'échantillon subit une préréduction sous hydrogène à 500°C, 400°C et 310°C dans les cas respectifs des catalyseurs au fer, au ruthénium et au palladium pour chaque série de manipulations à trois températures avec un catalyseur donné. Un débit d'hydrogène élevé, de 50 à 60 cm^3 STP/mn est favorable à la réduction, dans le sens ou celui-ci permet d'abaisser le rapport H_2O/H_2 au cours du prétraitement réducteur (29). Un débit élevé d'H_2 conduit aussi une plus grande dispersion finale du métal. Entre chaque essai, le catalyseur est maintenu sous hélium à 200°C, sans être regénéré, sauf dans le cas du ruthénium supporté. Ce catalyseur fut en effet traité dans les mêmes conditions avant chaque essai, en raison de la désactivation importante observée au cours de l'essai précédent. Les conditions de prétraitement sont précisées pour chaque essai et chaque échantillon dans les tableaux XXXVII et XXXVIII où sont rapportés les résultats des essais de conversion du gaz de synthèse.

Une fois le traitement réducteur achevé, le système est purgé avec un courant d'hélium à grand débit pendant 20 à 30 minutes. Puis le réacteur est isolé dans l'hélium sous pression, le gaz de synthèse circulant à présent dans une dérivation évitant le réacteur. Le système est alors amené à la pression et à la température désirée. Le débit de gaz réactif

est fixé à 30 ml STP/mn environ. Ceci correspond à un GHSV (débit volumique STP horaire rapporté au volume du lit catalytique) d'environ 1500-1800 hr^{-1}. A l'instant t=0, le réacteur est mis en ligne avec le courant du mélange CO/H_2. Chaque essai dure 24 heures. Des échantillons de gaz de réaction non condensés à -80°C sont prélevés aux temps 0,30, 60, 120 minutes puis toutes les deux heures.

4 Analyse des produits de réaction

A la fin de chaque essai, on recueille et on pèse les différentes fractions retenues dans les trois pièges. Dans la plupart des essais, deux phases sont condensées à 0°C: une phase aqueuse, lourde, et une phase organique, légère. Ces deux phases sont séparées et pesées après congélation de la phase aqueuse.

L'analyse quantitative des différentes fractions est effectuée par chromatographie en phase gazeuse, sur un chromatographe Perkin-Elmer, Sigma 115, équipé de deux colonnes de Porapak Q de 6 pieds de long et de 1/8 de pouce de diamètre. Le gaz porteur est de l'hélium, la température de l'injecteur est fixée à 250°C.

On analyse systématiquement les phases organiques condensées à 0 et à -80°C, ainsi que les gaz échantillonés. La phase aqueuse, condensée à 0°C, constituée généralement d'eau et de traces d'éléments retrouvés dans la phase organique, n'est

analysée que dans les cas où des produits oxygénés sont détectés dans les autres fractions.

La température du four du chromatographe est programmée de façon à séparer les produits qui composent chaque fraction. Ainsi le liquide condensé à -80°C est analysé de la façon suivante:

- la température de la colonne est maintenue à 50°C pendant 2 minutes puis augmentée, à raison de 10°C/mn, à 240°C, température finale maintenue pendant 9 à 39 minutes. Ce programme de température, appelé méthode A, peut être formulé ainsi:

→ 50°C (2') ↑ 10°C/mn (21') → 240°C (30-60')

L'analyse du contenu de la phase organique récupérée à 0°C se fait selon la méthode B, décrite ainsi:

→ 90°C (6') ↑ 5°C/mn (12') → 120°C (32') ↑ 5°C/mn (38')

→ 150°C (58') ↑ 10°C/mn (67') → 240°C (187')

Les échantillons gazeux collectés à l'aide de la valve à seize boucles sont analysés selon la méthode C:

→ 55°C (2') ↑ 10°C/mn (20,5') → 240°C (28,5')

Précisons que l'analyse successive des échantillons de gaz contenus dans les boucles de stockage de la valve d'échantillonnage automatique est effectuée automatiquement. En position

d'analyse cette vanne peut en effet être commandée par le microprocesseur du chromatographe ce qui permet d'effectuer les analyses des gaz en série pendant la nuit.

L'eau et les composés élués avant l'eau (CO, CH_4, CO_2, C_2H_4, C_2H_6) sont analysés par détection sur filament chaud, alors que les produits élués après l'eau le sont par ionisation de flamme. L'analyse pourrait être faite uniquement avec le détecteur à ionisation de flamme, beaucoup plus sensible que le détecteur à filament chaud pour les hydrocarbures. Cependant le détecteur à ionisation de flamme est très peu sensible à des composés tels que CO, CO_2 et H_2O, contrairement au détecteur à filament chaud. Pour cette raison, le détecteur à ionisation de flamme n'est utilisé qu'une fois l'eau éluée.

L'injection de composés standards a permis d'établir les facteurs pondéraux relatifs de réponse, C_i, pour les divers composés i. Ils sont rapportés au tableau XXXV . Etant donné que la réponse des détecteurs à ionisation de flamme envers les hydrocarbures est sensiblement la même (30), les facteurs de réponse C_i de ceux-ci sont fixés égaux à l'unité.

Les résultats de ces analyses chromatographiques, combinés à la mesure des masses des différentes phases récupérées, permettent d'établir un bilan de matière sur le carbone et l'oxygène grâce à un programme sur microordinateur. La composition et le poids de la phase gazeuse y sont calculés en intégrant

Composé i	Détecteur	K_i aire/mg	C_i
CO	HWD[1)]	443	6,70
CH_4	HWD	570	5,20
CO_2	HWD	318	9,30
C_2H_4	HWD	565	5,25
C_2H_6	HWD	466	6,40
H_2O	HWD	425	7,0
Hydrocarbures	FID[2)]	2965	1,0
CH_3OH	FID	700	4,2
CH_3OCH_3	FID	1516	1,90

1) HWD: détecteur à filament chaud

2) FID: détecteur à ionisation de flamme

TABLEAU XXXV: FACTEURS PONDERAUX RELATIFS POUR LES DIFFERENTS COMPOSES ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE DANS LES PRODUITS DE REACTION

dans le temps la composition de chaque boucle.

En raison des faibles quantités en jeu (2,5 à 2,8 g de méthanol injecté dans les essais de conversion du méthanol), un déficit de 5% dans les produits de réaction est tout à fait acceptable.

La teneur en hydrogène, H_2, ne pouvait être déterminée à l'aide de l'analyse chromatographique décrite précédemment. Celle-ci a toutefois pu être calculée en analysant, à des intervalles de temps réguliers, des échantillons des gaz non condensés à -80°C, prélevés à l'aide d'une seringue. Ces analyses avaient lieu sur un chromatographe Chromalyser de Dynatronic Instrument Corporation équipé d'un détecteur à filament et d'une colonne de 6 pieds de long et de 1/8 de pouce de diamètre, remplie de tamis moléculaire 4A, maintenue à 50°C. Le gaz porteur est de l'argon. En raison de la mauvaise séparation entre l'hélium et l'hydrogène obtenue, la teneur en hydrogène moléculaire dans les produits n'a pu être déterminée que pour les essais dans lesquels l'hélium est absent, autrement dit pour les essais où le gaz alimenté est CO ou le gaz de synthèse. En outre, cet appareillage n'étant disponible qu'a la fin de l'étude, la masse d'hydrogène dans les produits de réaction n'a pu être mesurée que pour les essais de conversion du gaz de synthèse sur le catalyseur Ru/H-ZSM-5 (essais 5, 6, 7) et les essais de conversion de méthanol couplée à la réaction du gaz à l'eau sur les

catalyseurs au fer GL-2-31C (essai 21), au ruthénium (essais 24 à 26) et au palladium (essais 27 à 29) ainsi que sur la zéolithe support H-ADZ-44 (essai 18).

5 Résultats Expérimentaux

Il s'agit d'une présentation des résultats catalytiques. Seuls sont commentés des effets tels que ceux du temps de contact, de la température ou de la pression de réaction sur la distribution des produits de conversion du méthanol.

Les effets d'ajouts de métal et les résultats relatifs à la réaction de conversion du gaz de synthèse et la réaction de gaz à l'eau seront discutés dans le chapitre suivant, à la lumière de la caractérisation physicochimique des dépôts métalliques.

5.1 Essais de conversion du méthanol sur les supports zéolithiques

Les résultats des essais A et B de conversion du méthanol à 350°C, 1 à 2 LHSV sur les deux lots de ZSM-5, H-ADZ-44 et H-LMZ-7, utilisés comme support pour les dépôts de métaux sont rapportés au tableau XXXVI. On y a joint des données tirées de la littérature (31, 28) pour des essais du même type. On y trouve aussi les résultats de l'essai C que nous avons obtenus sur une zéolithe pauvre en aluminium, désignée comme GL-2-76.

Essais	-	-	A	B	C
Catalyseurs	H-ZSM-5 Mobil Oil (31)	H-ZSM-5 Derouane et al (191)	H-LMZ-7	H-ADZ-44	H-GL-2-76
Si/Al (mol/mol)	-	22	35	38	700
Température (°C)	371	350	350	350	350
Pression (atm)	1	1	1	1-2	1-2
LHSV (hr^{-1})	1,0	2,5	1,7	1,7	1,7
Conversion	100	100	100	100	100
Distribution des hydrocarbures (% poids)					
Méthane	1,0	-	0,5	0,5	0,5
Ethane	0,6	3,4	0,3	0,4	0,1
Ethylène	0,5		0,8	0,4	12,5
Propane	16,2		4,0	6,0	2,2
Propylène	1,0	17,2 17,0	0,6	4,6 0,5	6,5 6,6
n-Butane	5,6		4,0	4,1	6,0
i-Butane	18,7	25,6 25,2	6,9	10,9 6,3	10,4 5,1
Butènes	1,3		-	-	6,0
n-Pentane	1,3		2,7	3,9	5,0
i-Pentane	7,8	9,6 14,0	24,3	27,2 27,3	31,5 12,1
C_5 autres	0,5		0,2	0,3	0,3
C_6^+ aliphatiques	4,3	12,3	17,1	13,6	24,2
Benzène	1,7	2,0	0,4	0,4	2,4
Toluène	10,5	5,0	5,8	5,6	1,1
C_8 aromatiques	18,0	13,0	13,2	11,3	7,0
C_9 aromatiques	7,5	4,8	10,8	9,0	5,5
C_{10} aromatiques	3,5	3,3	8,4	10,4	3,4

TABLEAU XXXVI: RESULTATS DES ESSAIS DE CONVERSION DU METHANOL SUR DIVERS ECHANTILLONS DE H-ZSM-5

Les deux zéolithes support montrent des distributions des produits de conversion assez voisines. Ceci est naturel si l'on considère que les méthodes de synthèse de ces deux zéolithes sont identiques et que leurs rapport atomiques Si/Al sont peu différents l'un de l'autre.

Les distributions de produits de conversion du méthanol sur H-LMZ-7 et H-ADZ-44 présentent des différences notables avec celles obtenues sur les zéolithes de Mobil Oil (31) et de Derouane et al (28). Les échantillons de la présente étude donnent moins de paraffines légères, propane et butane, au profit d'aliphatiques C_5^+ et d'aromatiques. Il semble que l'alkylation du noyau aromatique soit favorisée sur H-LMZ-7 et H-ADZ-44, comme l'indique la distribution des aromatiques. Dans aucun cas, cependant, des produits plus lourds que C_{10} sont observés. Le mécanisme de production d'hydrocarbures sur ZSM-5 est le suivant (31-39).

Méthanol ⟶ Diméthyléther ⟶ Oléfines ⟶ C_5^+ ⟶ Aromatiques + Paraffines

La production de paraffines résulte du transfert d'hydrogène produit lors de l'aromatisation des C_5^+ ou, du craquage de ceux-ci. Chang et Silvertri (31) ont étudié l'effet de la température sur la distribution des produits de conversion du méthanol à 0,6-0,7 LHSV, 101,3 kPa. La teneur en aluminium de la ZSM-5 n'est pas spécifiée. Cette étude montre notamment que

la teneur en aromatiques commence à décroître à une température supérieure à 450°C, dans ces conditions d'opération. Dans une autre étude, Haag et al (36) a observé qu'une augmentation de la température de 350°C à 450°C puis 550°C, à 1 LHSV et 101,3 kPa, conduit à une alkylation moindre des aromatiques et à un craquage en des paraffines plus légères. Chang et al (40) a étudié l'effet du rapport SiO_2/Al_2O_3, autrement dit de l'acidité de la zéolithe, sur la distribution des produits de conversion du méthanol à 371°C, 1 LHSV et 101,3 kPa. La sélectivité envers les paraffines C_1 et C_4 croît et celle envers la fraction C_5^+ non aromatique décroît quand le rapport SiO_2/Al_2O_3 diminue alors que la teneur en aromatiques varie peu au-delà de rapports SiO_2/Al_2O_3 de 80. Borade et al (41) ont étudié l'influence du rapport SiO_2/Al_2O_3 de H-ZSM-5 sur le craquage de paraffines, notamment le n-héxane à 500°C. La conversion catalytique de craquage décroît de 98 à 86% quand le rapport SiO_2/Al_2O_3 passe de 36 à 79. La conversion ne chute que de 5% quand le rapport SiO_2/Al_2O_3 est de 289. Borade et al trouvent une relation linéaire entre l'activité de craquage de n-C_6 et la concentration en sites acides forts dans les différentes zéolithes H-ZSM-5 étudiées. De nombreuses études (42-45) ont en effet mis en évidence l'existence de sites acides de forces différentes par désorption à température programmée croissante d'ammoniac adsorbé. Ces sites acides forts, correspondant à l'ammoniac désorbé au-delà de 573 K, sont le lieu des réactions de transfert

d'hydrogène et leur nombre croît considérablement quand le rapport SiO_2/Al_2O_3 devient inférieur à 100.

Finalement, on peut citer les travaux de Van den Berg et al (202-203) sur la réaction de petites oléfines sur H-ZSM-5 (SiO_2/Al_2O_3 de 50 et 33,5). Ceux-ci ont montré par RMN du ^{13}C que la vitesse de craquage des produits d'oligomérisation des petites oléfines est plus rapide que la vitesse de polymérisation des oléfines au-delà d'une température de 230°C. Ces résultats montrent donc que le craquage de la fraction C_5^+ est favorisé par une augmentation de température ainsi que par une diminution du rapport Si/Al de la zéolithe.

Il découle de ces observations que les teneurs plus élevées en paraffines légères sur les échantillons de Mobil Oil et Derouane sont le résultat d'un craquage plus important que sur les échantillons H-LMZ-7 et H-ADZ-44. La ZSM-5 de Derouane a effectivement une teneur en aluminium plus élevée (Si/Al=22) et possède donc une plus grande concentration de sites acides. La même raison peut être invoquée dans le cas de la ZSM-5 de Mobil Oil, bien que le rapport atomique Si/Al ne soit pas indiqué. Dans ce dernier cas, le fait d'opérer à une température plus élevée (375°C au lieu de 350°C) peut également expliquer les différences observées.

L'alkylation importante des aromatiques observée sur les échantillons de la présente étude serait, à priori, l'indice

d'une conversion plus importante vers les produits de bout de chaine de réaction. Cependant, Haag et al (36) ont montré, qu'à une conversion de méthanol inférieure à 70%, le durène (1, 2, 4, 5-tétraméthylbenzène) est le principal aromatique formé. En raison de leur diffusivité relativement faible dans les canaux de la ZSM-5, les aromatiques C_6 et C_7 sont alkylés avant qu'ils ne puissent diffuser à l'extérieur des pores de la zéolithe, en présence de méthanol. Un résultat semblable a été rapporté par Choudhary et Sansare (46) dans une étude de conversion de l'éthanol sur ZSM-5. Le même effet est observé si l'on augmente la pression partielle de méthanol (47). En raison de l'activité moins grande de nos échantillons, la pression partielle locale de méthanol peut être plus élevée et peut ainsi résulter en une alkylation plus importante des aromatiques que dans le cas des échantillons de Mobil Oil et Derouane. Il faut toutefois noter que la conversion du méthanol est de 100% dans notre cas, soit bien au-delà de la limite de 70% indiquée par Haag. Une autre explication de la teneur élevée en durène réside éventuellement dans la différence d'acidité à la surface externe des grains de zéolithes, où l'effet de sélectivité de forme n'opère plus. Ainsi Dessau et LaPierre (37) ont étudié l'alkylation du toluène par le méthanol sur deux échantillons de H-ZSM-5 d'acidité voisine (SiO_2/Al_2O_3 ~ 70-75) mais constitués de cristallites de tailles différentes (1 et 0,02 µm). La production de durène est beaucoup plus élevée sur les petits cristaux qui présentent une plus grande surface spécifique externe

que les gros cristaux. Ces petits cristallites possèdent donc une plus grande concentration de sites acides où la formation de tétraméthylbenzènes n'est plus limitée par l'effet de sélectivité de forme associé à la structure de la ZSM-5. Il est donc possible qu'une distribution différente de l'aluminium dans nos échantillons et dans ceux de Mobil Oil et de Derouane et al soit à l'origine du taux de production plus élevé de durène dans le cas de H-LMZ-7 et H-ADZ-44. Les cristallites composant ceux-ci auraient alors leurs couches externes enrichies en aluminium. Précisons aussi que les échantillons de Mobil Oil et de Derouane et al sont incorporés dans une matrice d'oxyde inerte. Ceci peut restreindre l'accès des réactifs à la surface externe des cristallites de ZSM-5 ou neutraliser partiellement les sites acides externes de celle-ci.

Les résultats de l'essai C montre que le méthanol est totalement converti sur l'échantillon GL-2-76 malgré sa faible teneur en aluminium. De plus, le diméthyl-éther n'est présent qu'à l'état de traces dans les produits. La diminution de l'activité acide, comparativement aux autres zéolithes étudiées, se manifeste par une augmentation considérable de la production d'oléfines légères et une fraction C_5^+ moins aromatique. La production de composés intermédiaires dans la chaîne de réaction, tels que l'éthylène et le propylène est donc favorisée au détriment de celle de produits de fin de chaîne de la réaction, tels que les aromatiques. On observe aussi moins d'alkylation des

aromatiques, en comparaison des échantillons plus riches en aluminium. Ceci se manifeste notamment par une proportion plus élevée de benzène et une teneur plus faible en C_{10} dans la fraction aromatique.

5.2 Essais de conversion du gaz de synthèse

a) Catalyseurs Fe/H-ZSM-5

Les résultats des essais 1, 2 et 3 effectués à des températures croissantes sur le même échantillon du catalyseur GL-1-55,3,1% de fer fixé à partir du ferrocène, sont représentés au tableau XXXVII. On y a joint les résultats de l'essai 4 effectué sur le catalyseur GL-1-117 à 400°C.

Les conversions de CO et H_2 augmentent avec la température, celles-ci passant respectivement de 7,5 et 15,0% à 300°C à 48,0 et 55,5% à 400°C.

La proportion de CO_2 dans les produits de réaction croît avec la température au détriment de celle de l'eau. Ceci signifie que dans le domaine de température étudié, la réaction du gaz à l'eau:

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad (11)$$

est favorisée à haute température. Ceci explique aussi pourquoi la conversion de l'hydrogène croît beaucoup moins que celle du CO, la réaction (11) étant consommatrice de CO et productrice d'H_2.

Essai	1	2	3	4
Catalyseur	GL-1-55 3,1% Fe/H-LMZ-7	GL-1-55	GL-1-55	GL-1-117 5,0% Fe/H-LMZ-7
Prétraitement	réduction*	Essai 1	Essai 2	Réduction*
GHSV (hr^{-1})	1500	1500	1450	1200
P (PSIA)	306-315	290-305	285-308	308-265
T (°C)	300	350	400	400
Conversion CO (%)	7,5	27,0	48,0	61,0
Conversion H_2 (%)	15,0	38,0	55,5	58,0
Distribution pondérale des produits de réaction				
% poids CO_2	24,3	52,7	63,6	66,5
" H_2O	33,3	14,3	6,0	5,3
" hydrocarbures	42,4	33,0	30,4	28,2
Composition (% poids) des hydrocarbures				
CH_4	58,0	68,5	74,0	41,5
C_2-C_4 paraffines	20,0	26,9	24,2	37,4
C_2-C_4 oléfines	1,0	0,2	0,2	1,2
C_5^+	21,0	4,4	1,6	19,9
% poids aromatiques dans C_5^+	66,1	59,2	38,8	42,4

* réduction: H_2, 500°C, 30-60 PSIA, 30-50 cm^3 STP/min, 15 hr

TABLEAU XXXVII: DISTRIBUTION DES PRODUITS DE LA CONVERSION DU GAZ DE SYNTHESE CO/H_2 SUR LES CATALYSEURS Fe/H-ZSM-5

En aucun cas, n'observe-t-on de composé plus lourd que C_{10} dans les hydrocarbures formés, en raison de la sélectivité de forme de la ZSM-5. Nos résultats rejoignent donc ceux obtenus sur les catalyseurs bifonctionnels associant la conversion Fischer-Tropsch à la ZSM-5 (48-51). Ceci confirme le mécanisme selon lequel les produits formés à partir du gaz de synthèse sur le métal, notamment les petites oléfines, sont interceptés par la zéolithe pour y être convertis en hydrocarbure C_5 à C_{10}. On évite ainsi la formation de produits à poids moléculaire élevé, prédite par la loi de Schulz-Flory-Anderson et généralement observée sur les catalyseurs conventionnels de Fischer-Tropsch (29,52).

Une augmentation de la température réduit considérablement la fraction C_5^+ et la teneur en aromatiques de celle-ci au profit de composés plus légers, notamment le méthane, comme l'indiquent les distributions des hydrocarbures obtenues à 300, 350 et 400°C sur GL-1-55 (tableau XXXVII). La teneur en petites oléfines C_2 à C_4 chute considérablement quand la température de réaction passe de 300 à 350°C.

Il peut être surprenant, à priori, d'obtenir une teneur en aromatiques de 66% dans la fraction C_5^+ à une température aussi faible que 300°C (essai 1), si l'on considère que, dans la conversion du méthanol en essence sur H-ZSM-5, la production d'aromatiques est encore faible à cette température (31). Cependant, les produits formés sur les catalyseurs de synthèse

Fischer-Tropsch sont en majorité des hydrocarbures, notamment des oléfines. Or, on a déjà mentionné les travaux de Van den Berg et al (53,54) où il est montré que les oléfines légères réagissent sur H-ZSM-5 à la température ambiante. Védrine et al (55) ont d'autre part observé par spectroscopie ultraviolet de réflectance diffuse la formation d'aromatiques polyalkylés à partir d'éthène et de propène à 200°C. On peut enfin citer les travaux de Garwood (56) sur la polymérisation d'oléfines C_2 à C_{10} sur H-ZSM-5. Ainsi à 200°C, 330 psig et un WHSV de 0,4 hr^{-1}, la conversion du propylène est complète, le point d'ébullition des produits de réaction augmentant avec la pression de réaction.

Lorsque la température augmente, la probabilité de croissance de chaîne, telle que définie dans le modèle de Schulz-Flory-Anderson, décroît (57) . Un accroissement du rapport H_2/CO de l'alimentation ou de la pression partielle d'hydrogène a le même effet (60,57). D'autre part, une augmentation de la température (58,59) ou du rapport H_2/CO (60) du gaz de synthèse réactif favorise la production de paraffines légères et de méthane aux dépens des oléfines.

Ceci explique les changements obtenus dans la distribution des hydrocarbures quand la température de réaction croît. En effet, la sélectivité envers le méthane et la fraction C_2-C_4 dans la conversion Fischer-Tropsch sur le métal s'accroît. Dans le même temps, cette fraction s'enrichit en saturés. La

ZSM-5, comme toutes les zéolithes, a la propriété de craquer les hydrocarbures lourds, notamment les paraffines a longue chaîne. Cette propriété a d'ailleurs été mise à profit dans le procédé Mobil de déparaffinage des distillats (procédé HDDW) qui vise a abaisser le point d'écoulement dans ces fractions (62,63) . Borade et al (41) , ainsi que Wang et al (64) ont de plus observé un certain degré de polymérisation et d'aromatisation dans le craquage du n-héxane et du n-heptane. Donc la zéolithe ZSM-5 peut convertir partiellement des paraffines en essence à moteur. Le mécanisme met en jeu le processus de transfert d'hydrogène suivant (51) :

$$C_nH_{2n+2} + \begin{cases} H^+ \\ \text{ou} \\ C_mH^+_{2m+1} \end{cases} \rightleftharpoons C_nH^+_{2n+1} + \begin{cases} H_2 \\ \text{ou} \\ C_mH_{2m+2} \end{cases} \qquad (12)$$

$$C_nH^+_{2n+1} \rightleftharpoons C_nH_{2n} + H^+ \qquad (13)$$

Les oléfines ainsi formées peuvent s'oligomériser et conduire à la production d'essence à moteur. Cependant, les petites paraffines, éthane et propane, formées préférentiellement à haute température par conversion Fischer-Tropsch du gaz de synthèse, sont très peu réactives selon la réaction (12)

et sont considérées comme des produits de bout de chaîne en craquage catalytique (61). Il en découle donc une diminution considérable de la fraction C_5^+ quand la température de réaction croît de 300 à 400°C, tel qu'il est observé.

Les essais 3 et 4 sur le catalyseur GL-1-55 (3% de fer) et GL-1-117 (5% de fer) effectués à 400°C, indiquent que les conversions d'hydrogène et de monoxyde de carbone augmentent avec la teneur en fer. La même tendance est observée pour la réaction du gaz à l'eau mais à un moindre degré. La teneur totale d'hydrocarbures dans les produits de réaction est peu affectée. Elle est en effet respectivement de 30,4 et 28,2% pour GL-1-55 et GL-1-117. Un phénomène remarquable réside cependant dans la chute de la sélectivité envers le méthane au profit de la fraction C_2^+ quand la teneur en fer augmente. On remarque également que la proportion de C_5^+ est favorisée par une teneur en fer plus élevée. Ce résultat semble être corrélé avec une proportion plus élevée d'insaturés dans la fraction C_2-C_4 obtenue sur GL-1-117. En effet, la teneur moins élevée en méthane et la détection d'une proportion plus élevée de petites oléfines sur GL-1-117 semble indiquer que l'hydrogénation est moins active sur ce catalyseur que sur GL-1-55. Une production accrue d'oléfines favorise la formation de C_5^+ par oligomérisation des C_2-C_4 insaturés. L'observation d'une augmentation de l'activité hydrogénante avec une diminution de la teneur en fer déposé à partir du ferrocène sera commentée à la

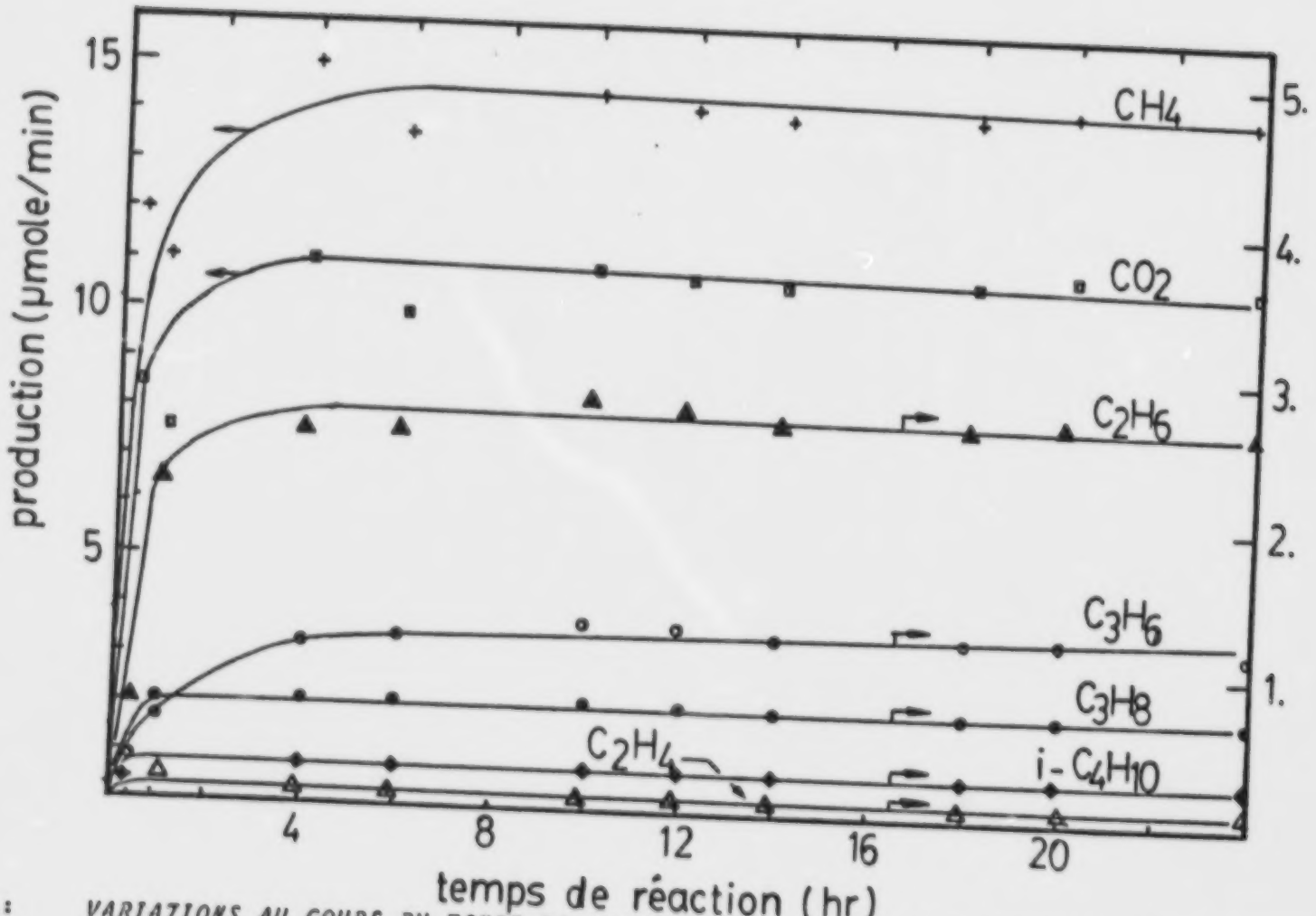


FIGURE 21: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION FISCHER-TROPSCH SUR GL-1-55 (3.0% Fe/H-LMZ-7) à 300°C (essai 1, tableau XXXVII).

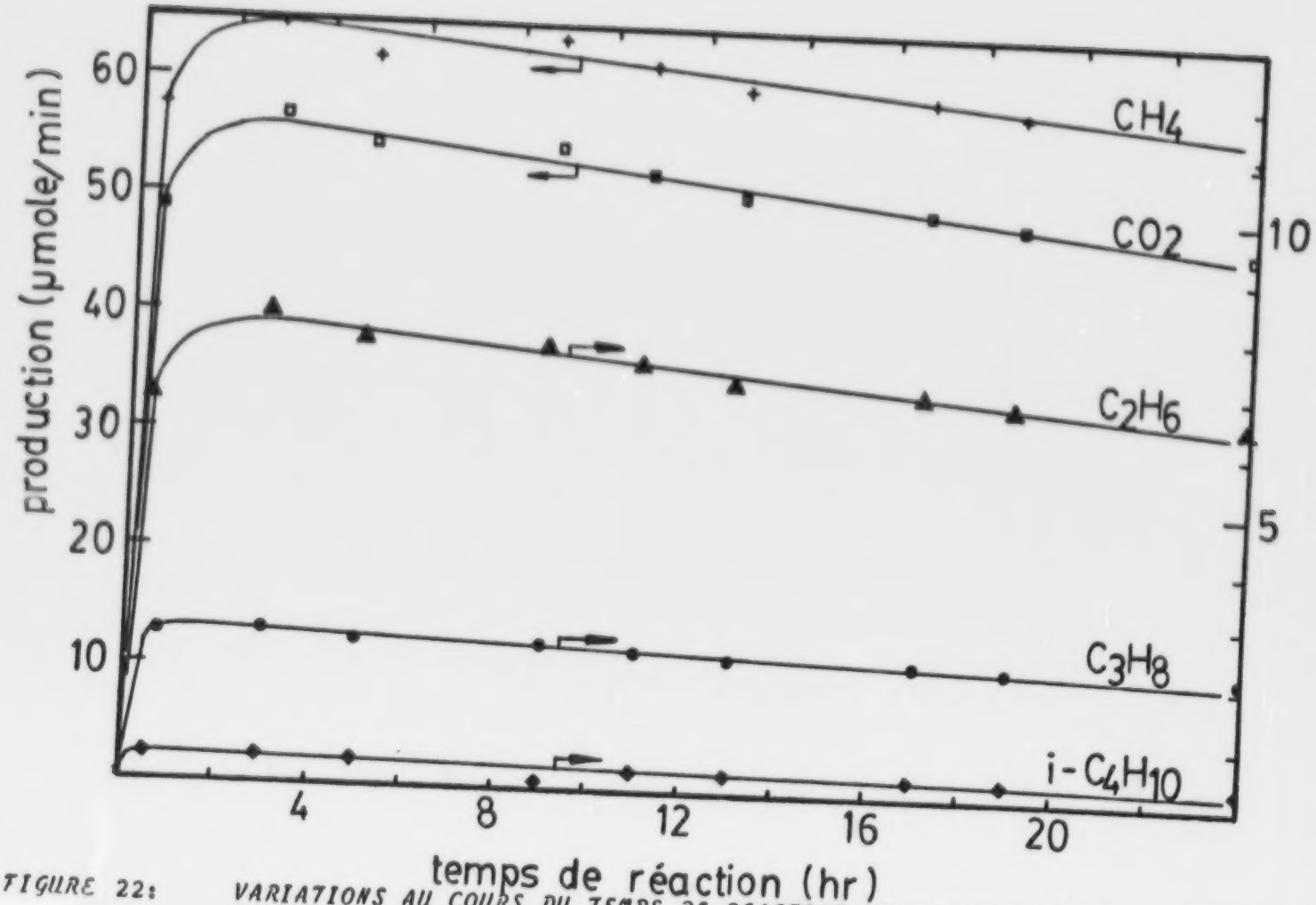


FIGURE 22: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION FISCHER-TROPSCH SUR GL-1-55 (3,0% Fe/ H-LMZ-7) A 390°C (essai 2, tableau XXXVII).

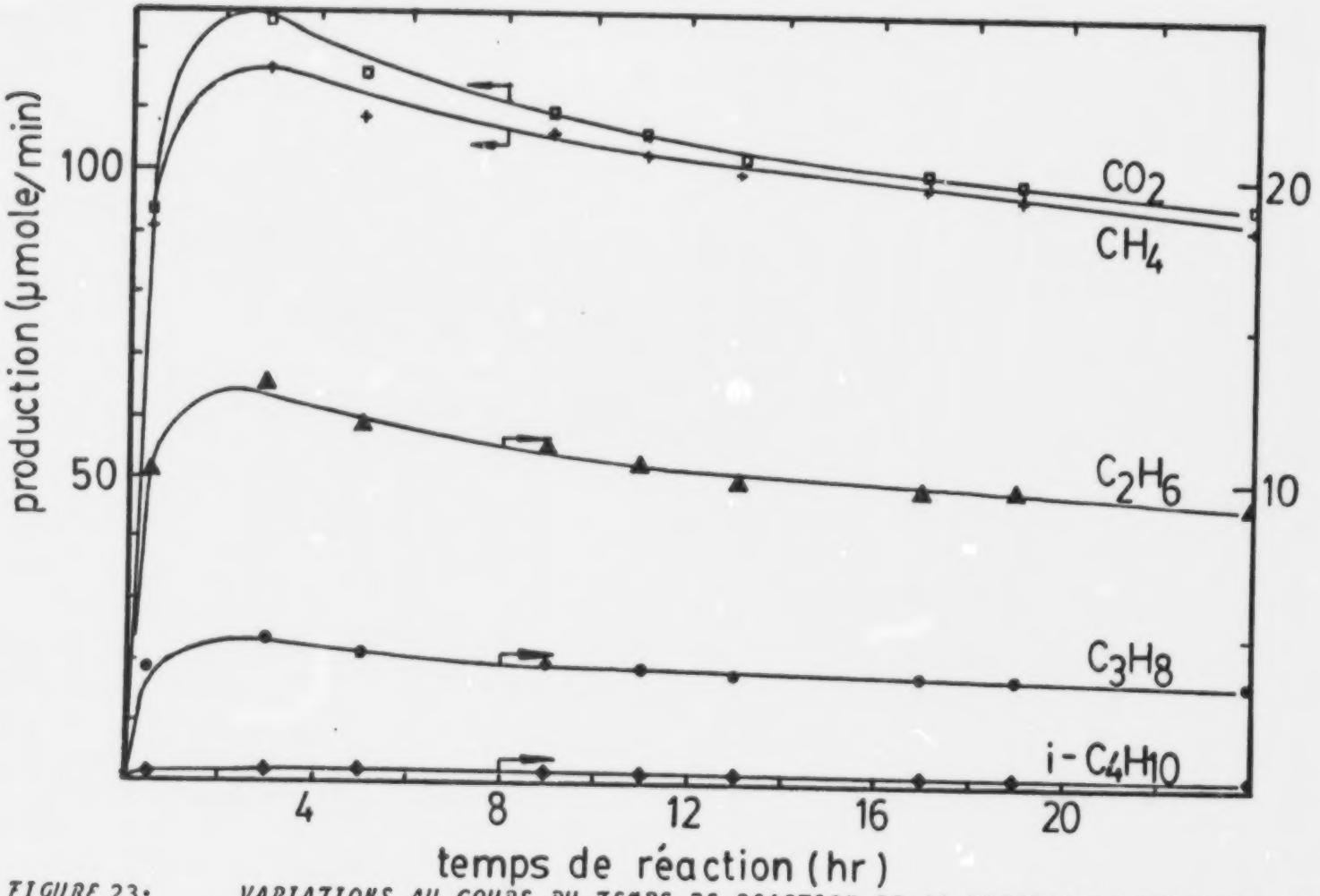


FIGURE 23: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION FISCHER-TROPSCH SUR GL-1-55 (3,0% Fe/H-LMZ-7) à 400°C (essai 3, tableau XXXVII).

lumière de la caractérisation physico-chimique des dépôts de fer sur H-ZSM-5 dans le chapitre suivant.

L'évolution dans le temps sur une période de 24 heures de la vitesse de production des composés CO_2, CH_4 et C_2 à C_4 a été suivie pour chaque essai. Celle-ci est représentée aux figures IV-2A à IV-2C pour les essais 1, 2 et 3. A 300°C, la production de ces composés atteint un régime stable après 4 heures ou moins de temps de réaction et reste stationnaire pendant toute la durée de l'essai, témoignage de l'absence de désactivation du catalyseur à cette température. A 350 et 450°C, une légère désactivation a lieu, les productions indiquées décroissant lentement de façon monotone au cours du temps.

b) Catalyseur Ru/H-ZSM-5

Les résultats des essais 5, 6 et 7 effectués sur GL-2-21, 2,3% Ru/H-ADZ-44 à trois températures croissantes sont rapportés au tableau XXXVIII. Les conversions du monoxyde de carbone et de l'hydrogène augmentent quand la température croît de 250 à 320°C (essais 5 et 6) mais changent peu quand la température s'élève à 400°C. Les conversions sont plus faibles que sur les catalyseurs Fe/H-ZSM-5 et, contrairement à ce qu'on observe sur ceux-ci, la conversion du CO est inférieure à celle de H_2. Ceci est en partie dû à la faible activité du catalyseur dans la conversion du gaz à l'eau, comme en témoigne la teneur peu élevée en CO_2 des produits de réaction. La conversion de l'eau, produite

Essai	5	6	7	8	9	10
Catalyseur	GL-2-21 2,3% Ru/H-ADZ-44			GL-1-155B 4,75% Pd/H-LMZ-7		
*Prétraitement	réduction 400°C	essai- + réduction 400°C	essai- + réduction 400°C	réduction 310°C	Essai 8	Essai 9
GHSV (hr^{-1})	1800	1900	1850	1850	1850	1850
P (PSIA)	310-245	307-231	310-195	292-298	300-308	292-299
T (°C)	250	320	400	270	320	400
Conversion CO (%)	15,0	23,5	22,5	1,3	2,0	6,5
" H_2 (%)	31,0	52,0	53,2	-	-	-
% poids CO_2	4,2	6,0	17,6	18	17	22
" H_2O	49,0	47,8	39,6	43	45	40
" hydrocarbures	46,8	46,2	42,8	39	38	38
Composition (% poids) des hydrocarbures						
CH_4	17,7	59,5	66,0	70	58	58
C_2-C_4 paraffines	23,0	20,5	9,4	~15†	~35	~40
% C_2-C_4 oléfines	2,3	0,08	0,1	~ 0	~ 0	~ 0
C_5^+	57,0	19,9	4,5	~15	~ 7	~ 2
% poids aromatiques dans C_5^+	29,9	57,4	65,4	-	-	-

* réduction: H_2, 300 PSIA, 50 cm^3 STP/min, 15 hr
† dimethylether détecté.

TABLEAU XXXVIII: *DISTRIBUTION DES PRODUITS DE LA CONVERSION DU GAZ DE SYNTHESE CO/H_2 SUR LES CATALYSEURS Ru/H-ZSM-5 ET Pd/H-ZSM-5*

lors de la conversion du gaz de synthèse, par la réaction (11) en CO_2 est en effet consommatrice de CO et productrice d'H_2. Une augmentation de température favorise la conversion de l'eau en CO_2 mais reste à un bas niveau à 400°C.

La sélectivité envers le méthane est relativement basse à 250°C mais devient prépondérante à 400°C. Un accroissement de température s'accompagne d'une chute de la fraction des oléfines C_2-C_4 et de celles des C_5^+. Ces phénomènes ont déjà été observés sur les catalyseurs Fe/H-ZSM-5 de la présente étude et sont la conséquence de l'effet de la température sur la distribution des produits formés par conversion Fischer-Tropsch sur le métal. Toutefois, on observe un enrichissement en aromatiques de la fraction C_5^+ dans le cas du ruthénium. Ceci résulte de l'accroissement de la température dont la valeur optimale pour la production d'aromatiques est 350 à 400°C (31). Comme dans le cas des catalyseurs Fe/H-ZSM-5, aucun produit plus lourd que C_{10} n'est observé.

L'évolution dans le temps des vitesses de production de CO_2, CH_4 et C_2 à C_4, présentés aux figures 21 à 23 pour les essais aux trois températures différentes, est caractérisée par une activité très importante dans les premiers instants de la réaction suivie d'une désactivation rapide et importante comme en témoigne l'évolution du CO avec le temps. Les vitesses de production de CO_2, de CH_4 et des hydrocarbures C_2 à C_4 diminuent d'une façon parallèle tout au long de l'essai. L'activité

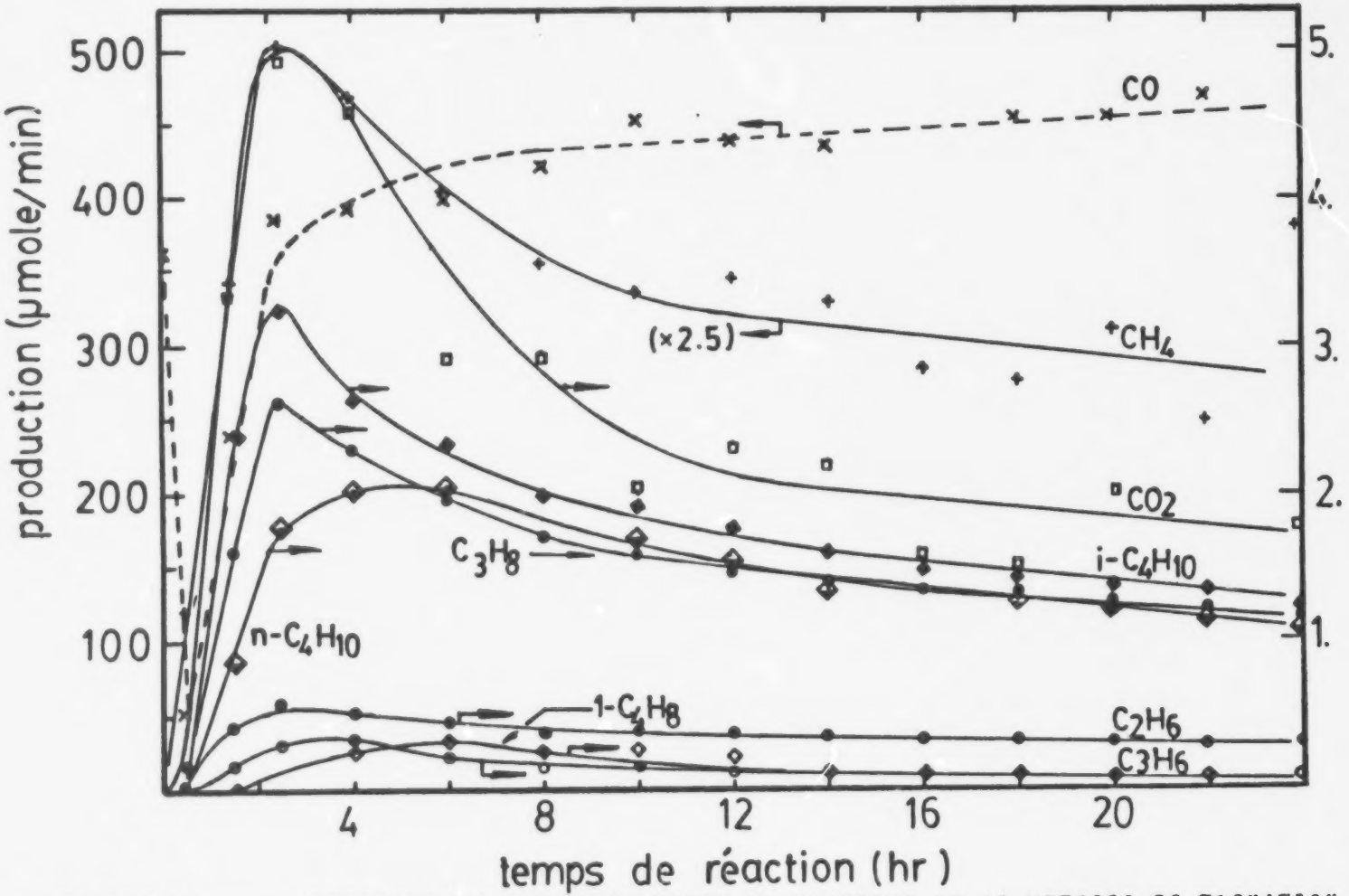


FIGURE 24: VAIRATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION FISCHER-TROPSCH SUR GL-2-21 (2,3% Ru/H-ADZ-44) A 250°C (essai 5, tableau XXXVIII).

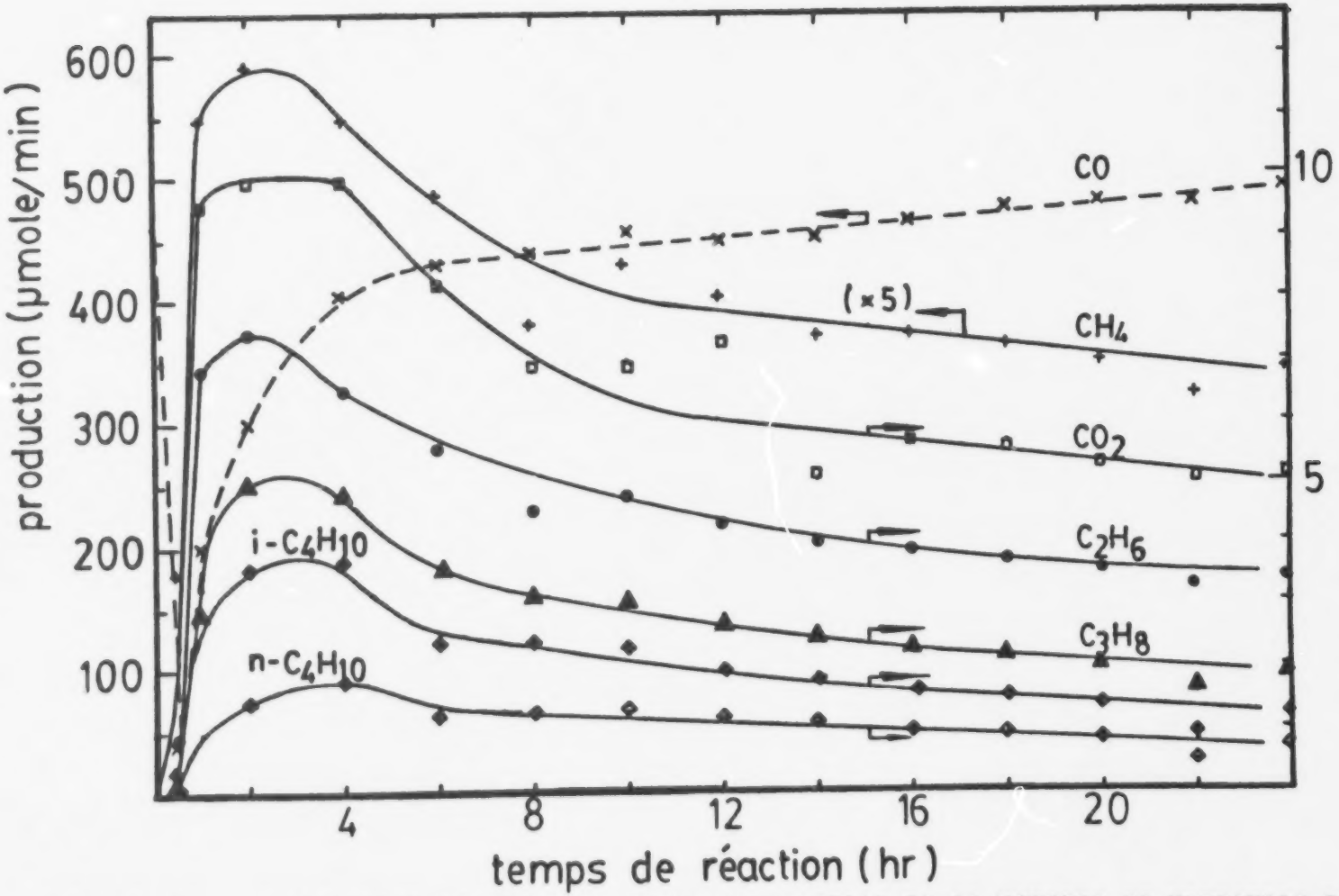


FIGURE 25: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION FISCHER-TROPSCH SUR GL-2-21 (2,3% Ru/H-ADZ-44) A 300°C (essai 6, tableau XXXVIII).

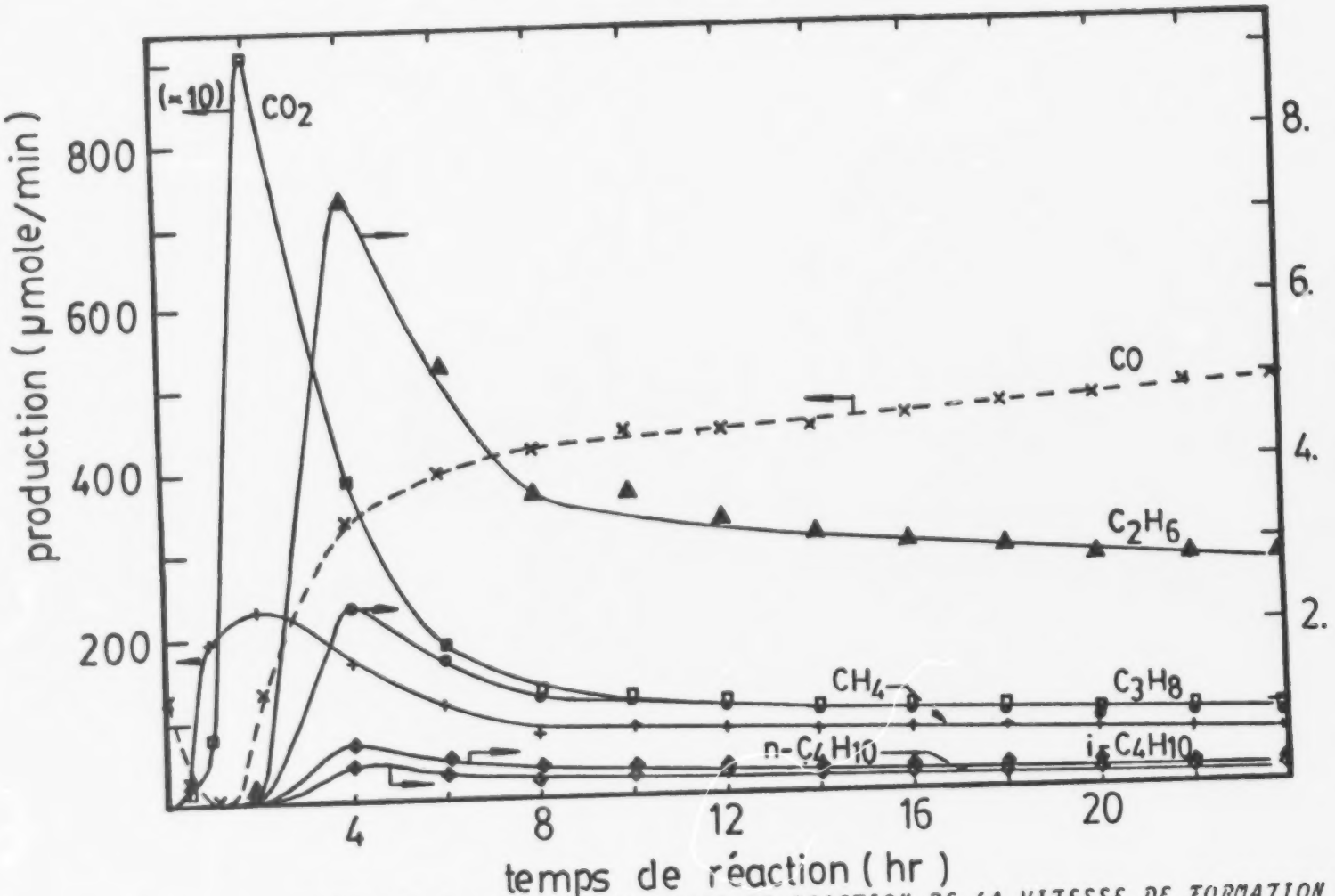


FIGURE 26 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION FISCHER-TROPSCH SUR GL-2-21 (2,3% Ru/ H-ADZ-44) A 400°C (essai 7, tableau XXXVIII).

initiale du catalyseur au ruthénium apparait plus élevée que celles des catalyseurs au fer dans leur régime stationnaire, si l'on compare les vitesses de production des produits représentés aux figures 23 et 26 . La désactivation rapide observée sur le ruthénium explique la conversion plus faible obtenue sur celui-ci, en comparaison du fer, sur une période de 24 heures.

c) Catalyseur Pd/H-ZSM-5

Les résultats des essais 8, 9 et 10 effectués successivement à 270, 320 et 400°C sur le catalyseur GL-1-155B, 4,75% Pd/H-LMZ-7, sont rapportés au tableau XXXVIII.

Les conversions observées sont très faibles, Il faut atteindre une température de 400°C pour noter une conversion de 6 à 7%. Etant données les faibles conversions obtenues, il serait hasardeux d'interpréter l'influence de la température sur la distribution des produits de réaction. Tout au plus peut-on avancer que la réaction principale est la méthanation.

Fait à noter, on détecte du diméthyléther dans les produits de l'essai 8 effectué à faible température. Les hydrocarbures observés seraient dans ce cas les produits de la transformation du méthanol sur la zéolithe, le diméthyléther étant le produit primaire de la déshydratation du méthanol sur les catalyseurs acides tels que la zéolithe H-ZSM-5. Ceci confirme le fait que le palladium est un catalyseur de synthèse de méthanol à partir

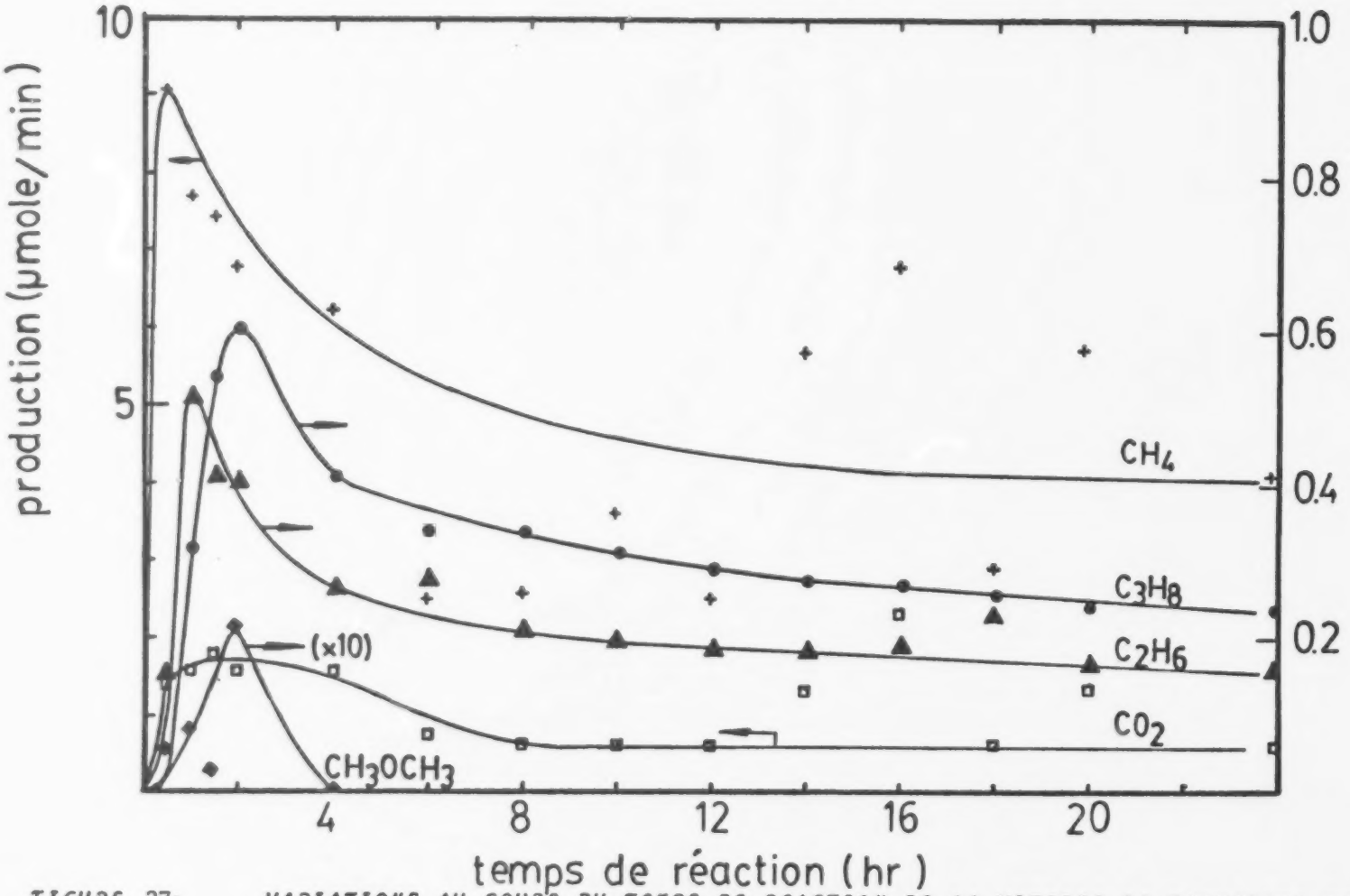


FIGURE 27: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU GAZ DE SYNTHESE SUR GL-1-155B (4,75 % Pd/H-ADZ-44) A 270°C (essai 8, tableau XXXVIII).

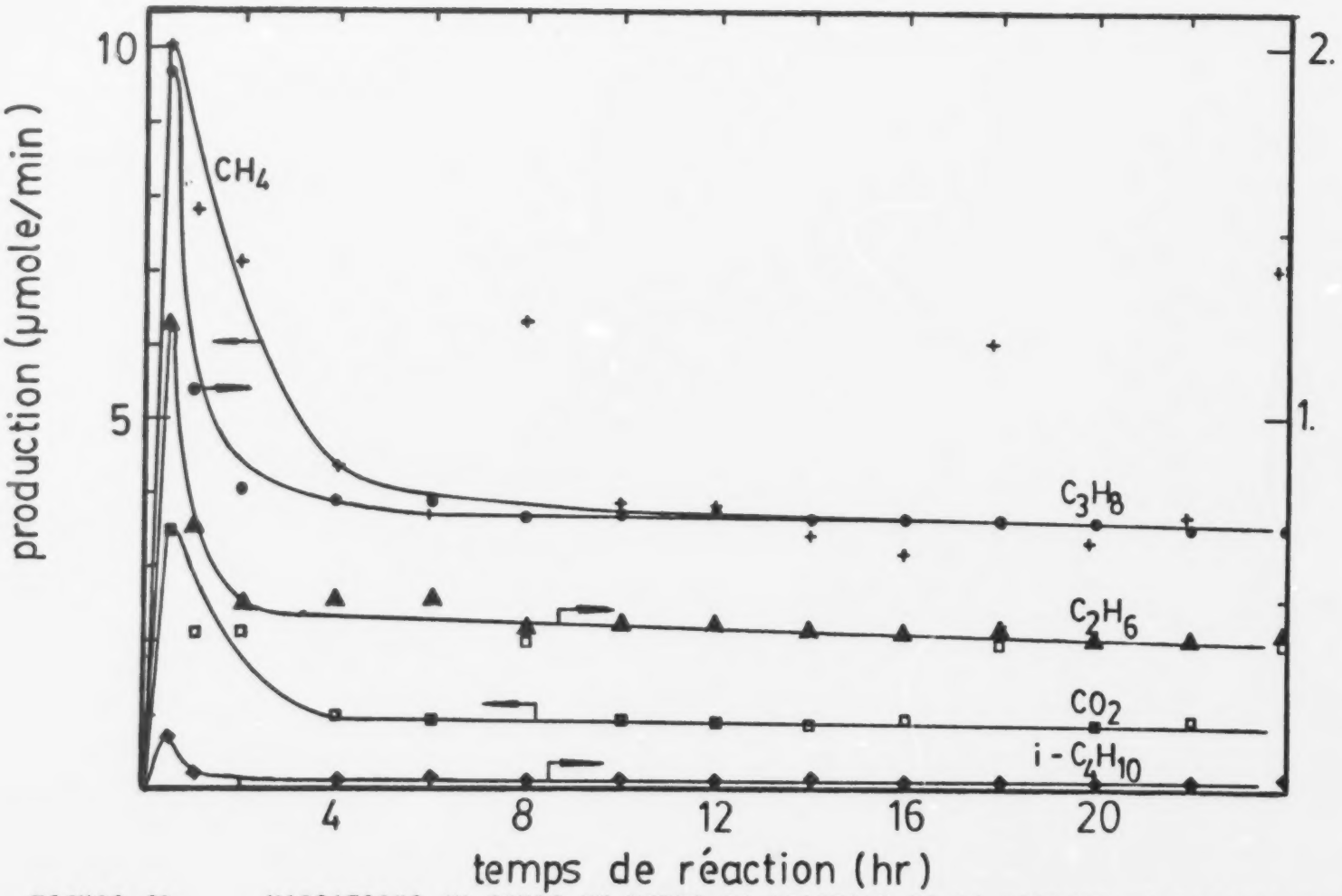


FIGURE 28: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU GAZ DE SYNTHESE SUR GL-1-155B (4,75% Pd/H-ADZ-44) A 320°C (essai 9, tableau XXXVIII).

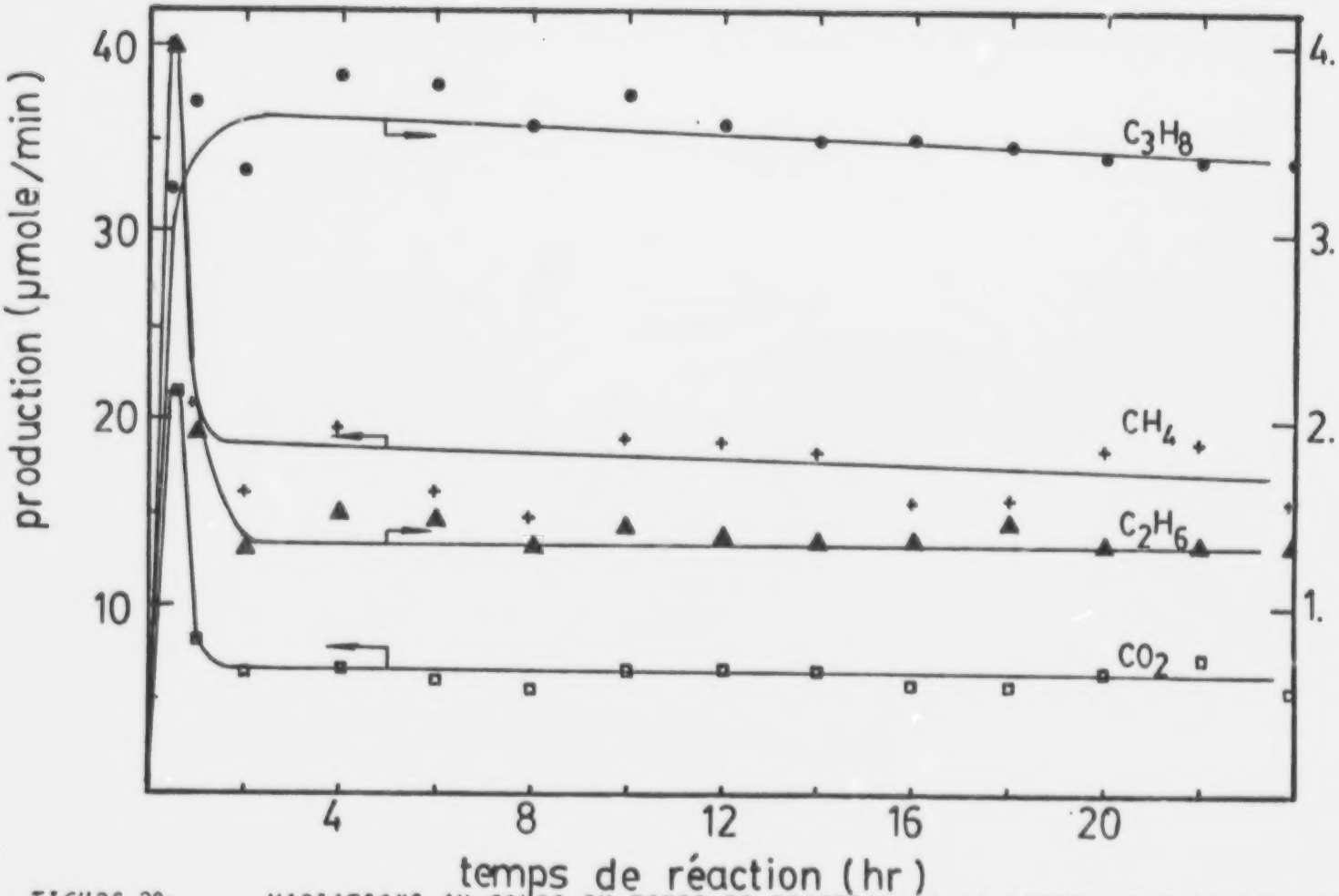


FIGURE 29: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU GAZ DE SYNTHESE SUR GL-1-155B (4,75% Pd/H-ADZ-44) A 400°C (essai 10, tableau XXXVIII).

du gaz de synthèse comme il a été découvert par Poutsma et al (65). Le diméthyléther n'est détecté qu'à 270°C, température assez faible pour que l'on puisse observer la conversion incomplète en hydrocarbures du méthanol synthétisé sur le palladium.

L'évolution dans le temps des non condensables à -80°C est représentée aux figures 27 à 29 pour les trois essais. Aux trois températures, le catalyseur se désactive rapidement après que l'activité ait atteint un maximum.

d) Catalyseur Rh/H-ZSM-5

Les résultats des essais 32, 33 et 34 effectués à 250, 300 et 400°C respectivement, sur le catalyseur GL2-115 qui comporte 4.05% de rhodium supporté sur la zéolithe ADZ-44 (voir tableau XII), sont rapportés au tableau XXXIX.

Une comparaison des résultats de l'essai 34 avec ceux des essais 3 et 4 indique que le rhodium est presqu'aussi bon que le fer pour les conversions de H_2 et de CO à 400°C et pour la réaction du gaz à l'eau. Il est même supérieur au fer en ce qui concerne la production d'hydrocarbures pour lesquels il donne non seulement une meilleure sélectivité mais aussi une distribution plus intéressante, fournissant en particulier nettement moins de méthane. Le rhodium semble alors un métal spécialement intéressant pour les réactions de déoxygénation aux environs de 400°C puisqu'il possède une activité importante

vis-à-vis la réaction du gaz à l'eau tout en maintenant une activité pour la synthèse d'hydrocarbures. De plus l'absence de petites oléfines dans les produits ainsi que la proportion importante des paraffines en C_2-C_4 indiquent une certaine activité hydrogénante à 400°C.

Une comparaison des résultats de l'essai 34 avec ceux des essais 7 et 10 (tableau XXXVIII indique que le rhodium est nettement plus intéressant que le ruthenium et le palladium donnant une meilleure activité dans la réaction du gaz à l'eau, une plus faible proportion de méthane dans les produits et une meilleure distribution en hydrocarbures à 400°C que les deux catalyseurs au ruthenium et au palladium ayant fait l'objet d'essais.

e) Catalyseurs Fe + Pd/H-ZSM-5

Le tableau XL donne une comparaison entre les résultats des essais 3, 10 et 30 au cours desquels on a effectué la conversion du gaz de synthèse à la température de 400°C sur un catalyseur au fer (GL1-55), un catalyseur au palladium (GL1-155B) et un catalyseur mixte (GL2-107) comportant 1.93% de fer et 3.45% de palladium déposés simultanément par la méthode de calcination (tableau IX).

Essai	32	33	34
Catalyseur		GL2-115, 4.05% Rh, $RhCl(CO)(PPh_3)_2$	~
*Prétraitement	réduction*	réduction*	réduction*
GHSV (hr^{-1})	1800	1800	1800
P (PSIA)	300	300	300
T (^oC)	250	300	400
Conversion CO (%)	6.7	27.9	41.8
" H_2 (%)	13.4	35.8	39.8
% poids CH_3OH	1.7	2.7	0.15
" CO_2	17.1	35.4	56.3
" H_2O	48.5	27.7	9.8
" hydrocarbures	32.7	34.2	33.8
Composition (% poids) des hydrocarbures			
CH_4	27.8	19.3	30.4
C_2-C_4 paraffines	18.9	42.3	51.8
% C_2-C_4 oléfines	0.3	0.9	0.09
C_5^+	53.3	38.4	17.8
% poids aromatiques dans C_5^+	26.9	43.8	63.5

*reduction: H_2, 450°C, 300 psia, 50 ml STP/mn, 16-20h.

Tableau XXXIX: Distribution des produits de la conversion du gaz de synthèse CO/H_2 sur un catalyseur Rh/HZSM-5

Il est intéressant de noter que le catalyseur mixte possède une meilleure activité pour la conversion du CO et de H_2, une meilleure activité pour la réaction du gaz à l'eau et fournit moins de méthane que le catalyseur au fer.

Le tableau XLI présente les résultats des essais 35 à 40 effectués à diverses températures jusqu'à 400°C avec deux autres catalyseurs mixtes Fe + Pd/ZSM-5. Ces catalyseurs diffèrent du catalyseur GL2-107 présenté au tableau précédent, par la technique de préparation. Alors que le catalyseur GL2-107 avait été préparé par la méthode de calcination, les catalyseurs GL2-149A et GL2-149B ont été préparés par la méthode d'adsorption en phase vapeur (voir tableau XV).

Le catalyseur GL2-149A qui contient moins de 1% de fer et près de 4% de Pd ne se comporte pas du tout comme un catalyseur au Pd, montrant au contraire une activité en conversion du gaz de synthèse (essai 37) supérieure à celle du fer (essai 3, tableau XXXVII et même supérieure à celle du catalyseur GL2-107 (essai 30) qui contient deux fois plus de fer. Le catalyseur GL2-149B dont la composition est voisine de celle de GL2-107 présente pourtant des activités très différentes (essai 40 et essai 30) d'une part pour la conversion du gaz de synthèse et d'autre part pour la distribution des hydrocarbures observée.

Essai	3	10	30
Catalyseur	GL1-55 3.1% Fe	GL1-155B 4.7% Pd	GL2-107 1.93%Fe+3.45%Pd
*Prétraitement	expt 2	expt 9 + reduction	reduction[x]
GHSV (hr^{-1})	1450	1850	1800
P (PSIA)	285-308	292-299	300
T (^oC)	400	400	400
Conversion CO (%)	48.0	6.5	70.9
" H_2 (%)	55.5	-	57.8
% poids CO_2	63.6	22	66.7
" H_2O	6.0	40	3.8
" hydrocarbures	30.4	38	29.5
Composition (% poids) des hydrocarbures			
CH_4	74.0	58	26.5
C_2-C_4	24.2	~40	60.2
% C_2-C_4 oléfines	0.2	-	0.3
C_5^+	1.6	~2	13.3
% poids aromatiques dans C_5^+	38.8	-	74.5

x reduction: H_2, 450^oC, 300 psi, 50ml STP/min, 18 h.

Tableau XL: Comparaison de distributions des produits de la conversion du gaz de synthèse CO/H_2 sur les catalyseurs Fe, Pd et Fe, Pd/HZSM5

Essai	35	36	37	38	39	40
Catalyseur	GL2-149A (0.92% Fe, 3.57% Pd)			GL2-149B (1.83% Fe, 3.19%Pd)		
Prétraitement	réduction	réduction	réduction	réduction	réduction	réduction
GHSV (hr^{-1})	1800	1800	1800	1800	1800	1800
P (PSIA)	297-305	295-305	301-328	291-293	300	300
T (^oC)	250	320	400	300	350	400
Conversion CO (%)	12.4	75	79	16.8	30.0	38.7
" H_2 (%)	16	60	69	14.2	26.8	36.0
" H_2+CO	14.2	67.5	74	15.5	28.4	37.4
% poids CO_2	33.4	67.2	65.8	69.7	71.0	71.8
" H_2O	28.4	4.8	5.9	1.8	.06	0.2
" CH_3OH	.06	0	0	0	0	0
" CH_3OCH_3	.003	~0	0			
" hydrocarbures	38.1	28	28.3	28.5	28.9	28
Composition (% poids) des hydrocarbures						
CH_4	29	41.4	51.2	24.5	26.7	45.7
C_2-C_4	39.8	32.2	36.9	46.8	64.3	51.6
% C_2-C_4 oléfines	6.3	13.8	2.5	~0(trace)	0.52	0.52
C_5^+	31.2	26.4	11.9	28.7	9	2.7
% poids aromatiques dans C_5^+	33.8	60	53.2	12.7	0.75	0

réduction: 16 heures, débit 50 $\frac{cm^3}{min}$ H_2

Tableau XLI: Distribution des produits de la conversion du gaz de synthèse CO/H_2 sur les catalyseurs mixtes Fe, Pd/H-ZSM5

5.3 Essais de conversion du méthanol sur les catalyseurs métal/H-ZSM-5

a) Catalyseurs Fe/H-ZSM-5

Les essais 11 à 15 de conversion du méthanol en présence d'un débit d'hélium élevé, à 400°C, sont présentés au tableau XLII. Pour chaque essai, on précise la pression réelle lue à l'entrée du réacteur. La valeur la plus faible indiquée correspond à la pression quand l'injection de méthanol n'a pas lieu la valeur la plus élevée est la pression lue à l'entrée du réacteur quand du méthanol est injecté. Idéalement la pression devrait être de 1 atm alors que celle-ci varie entre 2 et 5 atm selon les essais. La principale raison est la grande compacité du lit, ainsi que le débit élevé de l'hélium. La pression partielle de CH_3OH varie donc de 12 à 24 psia selon l'essai. Les essais A et B (tableau XXXVI) lesquels la pression de méthanol varie entre 15 et 30 psia montrent qu'à l'intérieur de

Essai	11	12	13	14	15
Catalyseur	H-ADZ-44	GL-1-117 1) 5,0% Fe/ H-LMZ-7	GL-2-31C 2) 4,0% Fe/ H-ADZ-44	GL-1-134 1) 1,8% Fe/ H-LMZ-7	GL-1-145 3) 4,5% Fe/ H-LMZ-7
Pression PSIA	35-52	30-50	51-73	48-80	30-39
Masse méthanol injecté (g)	2,79	2,79	2,53	2,77	2,71
Distribution des produits (% poids)					
CO, H_2 décomposition	1,1	0,7	1,2	2,5	0,7
H_2O + H_2O_{RGE}	55,6	54,9	55,3	54,5	53,5
% RGE	~0	~0	~0	~0	~0
Hydrocarbures	43,4	44,4	43,5	43,0	45,8
Composition (% poids) des hydrocarbures					
CH_4	0,8	0,9	1,1	0,9	0,6
C_2-C_4	51,9	41,9	42,3	41,6	42,0
% poids (C_2-C_4) oléfines dans (C_2-C_4)	5,8	32,0	27,7	17,8	18,6
C_5^+	47,3	57,2	56,6	57,5	57,4
% poids aromatiques dans C_5^+	65,9	45,2	46,0	46,4	46,3

1) Fer déposé à partir du ferrocène 2) Idem que 1) mais calcination lente
3) Fer dépôt à partir du dibenzoyl-ferrocène

TABLEAU XLII : ESSAIS DE CONVERSION DU METHANOL SUR LES CATALYSEURS Fe/H-ZSM-5 (t^une de réaction : 400°C- pression: ~1 atm- $WHSV_{CH_3OH}$: 1,7 hr^{-1}- débit d'hélium: 30 ml STP/min)

cette gamme, la pression de méthanol affecte peu la distribution des produits de réaction.

On a aussi indiqué la quantité de méthanol injectée au cours de l'essai. Le débit de méthanol est constant (30 µl/mn) mais la durée de l'injection de méthanol dans le réacteur peut varier d'un essai à l'autre.

Lors de l'analyse des produits de réaction, un peu d'H_2, de CO et de CO_2 sont détectés en raison d'une faible décomposition du méthanol:

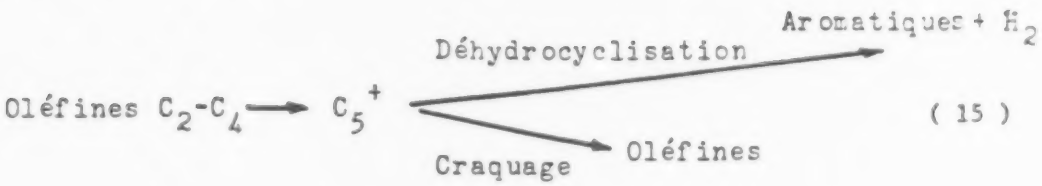
$$CH_3OH \rightleftharpoons CO + 2H_2 \qquad (14)$$

Le CO_2 provient probablement de la conversion du CO ainsi produit, par la réaction du gaz à l'eau (11) sur les parois métalliques du réacteur. Les quantités mesurées de CO et CO_2 ont donc été rassemblées sous la forme d'un pourcentage des produits de réaction qui représente le taux de décomposition du méthanol.

Dans tous les cas, la conversion du méthanol en hydrocarbures est de 100%.

La comparaison des essais 12 à 15, effectués sur des catalyseurs Fe/H-ZSM-5, avec l'essai 11, réalisé sur la zéolithe seule, montre que l'ajout de fer à H-ZSM-5 se traduit par un accroissement de la quantité d'oléfines légères et une fraction plus importante de C_5^+, celle-ci étant moins riche en aromatiques.

Si l'on se réfère à la séquence de réactions conduisant aux aromatiques sur H-ZSM-5:



(15)

Oléfines + H_2 ⟶ Paraffines (16)

L'ajout de fer résulte en une aromatisation et un transfert d'hydrogène réduits, signe d'une désactivation partielle de la zéolithe. Moins d'hydrogène est ainsi produit, ce qui se traduit par une proportion plus importante d'oléfines dans la fraction C_2-C_4.

L'influence de la teneur en fer, de la vitesse de montée en température lors de la calcination et du type d'organométallique utilisé lors du dépôt, se manifeste essentiellement sur la production d'oléfines C_2-C_4. En effet, dans tous les cas (essais 12 à 15), la fraction C_5^+ et sa teneur en aromatiques change peu d'un catalyseur à l'autre. Dans le cas des dépôts avec le ferrocène, GL-1-134 (essai 14) et GL-1-117 (essai 12), une teneur plus élevée en fer se traduit par un accroissement de la production d'oléfines légères, autrement dit d'un transfert

d'hydrogène moins important, signe d'une désactivation accrue du support zéolithique.

La teneur en oléfines dans la fraction C_2-C_4 est légèrement plus élevée sur l'échantillon GL-1-117 (essai 12) que sur l'échantillon GL-2-31C (essai 13) dont le support zéolithique semble donc posséder une activité acide plus importante.

A teneurs voisines en fer, le dépôt à partir du dibenzoylferrocène (essai 15) semble moins affecter la zéolithe support que le dépôt à partir du ferrocène (essai 12). En effet, GL-1-145 produit moins d'oléfines C_2-C_4 que GL-1-117. Le catalyseur GL-1-145 montre d'ailleurs une distribution d'hydrocarbures produits très semblable à celle du catalyseur GL-1-134, 1,8% de fer déposé à partir du ferrocène (essai 14).

En résumé, si l'on se base sur la teneur en oléfines dans la fraction C_2-C_4 des produits de conversion du méthanol, l'étendue de la désactivation du support zéolithique dans les échantillons étudiés est, dans l'ordre croissant:

GL-1-134 ≈ GL-1-145 < GL-2-31C < GL-1-117.

L'échantillonage des gaz légers à des intervalles réguliers pendant l'essai permet de tracer l'évolution de leur vitesse de production au cours du temps. Quel que soit le catalyseur, la vitesse de production des hydrocarbures légers et du CO_2 atteint rapidement un niveau stable, ne chutant qu'après l'arrêt de

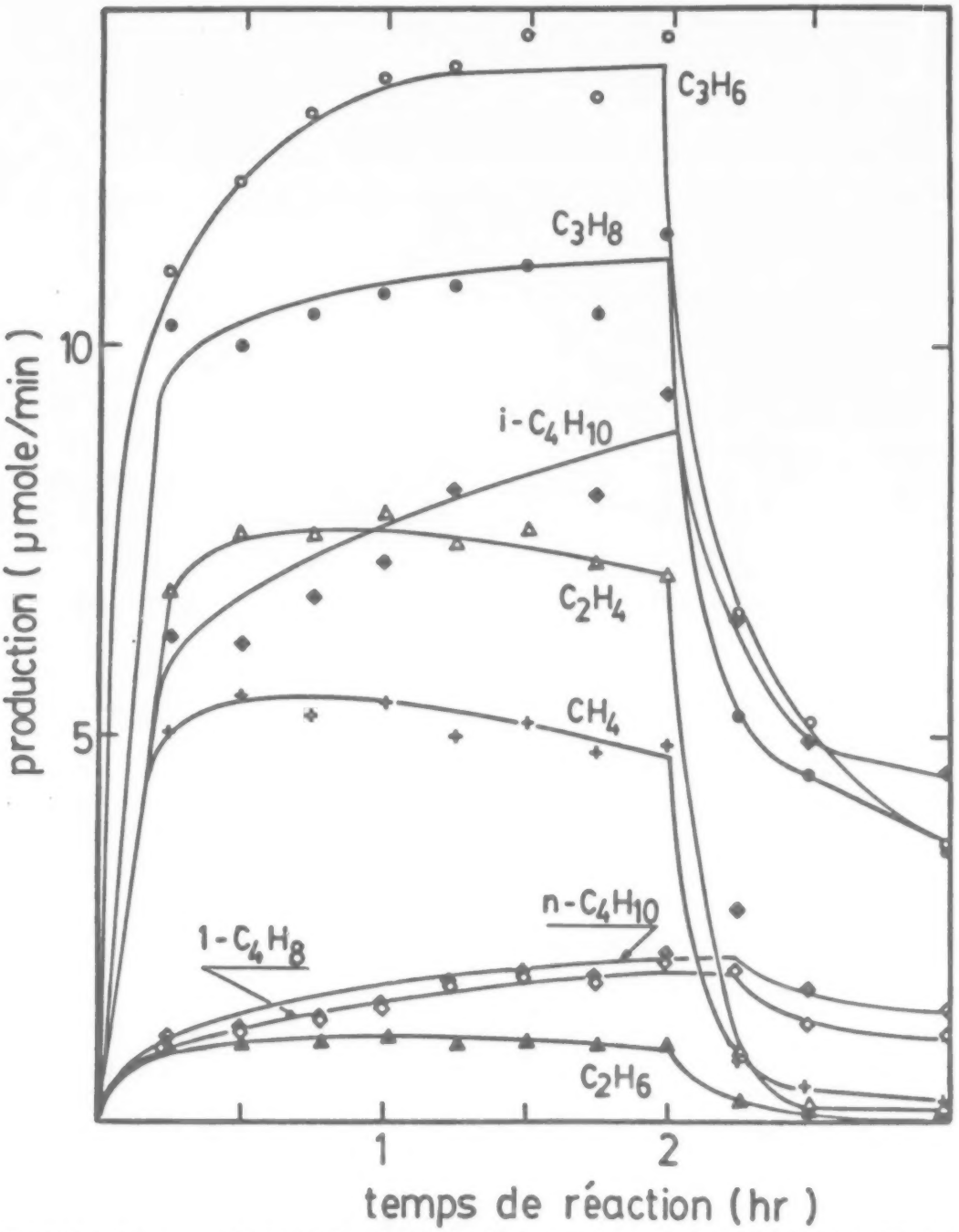


FIGURE 30: VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL SUR GL-1-117 (5,0% Te/ H-LMZ-7)(essai 12, tableau XLII)

l'injection de méthanol. On a représenté à la figure 30 les courbes de variations de la vitesse de production des produits non condensés à -80°C avec le temps, pour l'essai de conversion de méthanol sur le catalyseur GL-1-117.

b) Catalyseur Ru/H-ZSM-5

Les résultats de l'essai 16 de conversion du méthanol sur GL-2-33, 2,6% Ru/H-ADZ-44, sont présentés au tableau XLIII. La comparaison des résultats de cet essai avec ceux de l'essai 11, effectué dans des conditions identiques sur la zéolithe pure, montre que l'ajout de ruthénium à la zéolithe induit un léger accroissement de la décomposition du méthanol en CO et H_2, évaluée à partir des quantités produites de CO et CO_2. Dans le cas du catalyseur Ru/H-ADZ-44, la quantité de CO_2, produit selon la réaction du gaz à l'eau (11) n'est plus négligeable comme dans l'essai sur la zéolithe pure. Pour cette raison, nous avons évalué la quantité d'eau stoechiométrique convertie par la réaction du gaz à l'eau, H_2O_{RGE}, à partir de la teneur en CO_2 dans les produits de réaction. On trouve ainsi exprimée dans le tableau la somme des teneurs en eau condensée et en eau convertie en CO_2, $H_2O + H_2O_{RGE}$, ainsi que la fraction $\%RGE = 100 \times H_2O_{RGE}/(H_2O + H_2O_{RGE})$.

L'addition de ruthénium à la zéolithe ne semble pas désactiver celle-ci comme dans le cas des catalyseurs Fe/H-ZSM-5. En effet, les teneurs des produits de réaction en C_5^+ et en

Essai	11	16	17
Catalyseur	H-ADZ-44	GL-2-33 2,6 % Ru/H-ADZ-44	GL-2-58 4,5 % Pd/H-ADZ-44
Pression PSIA	35-52	56-88	29-45
Masse méthanol injecté (grammes)	2,79	2,77	2,58
Distribution des produits			
CO, H_2 décomposition	1,1	4.7	18,6
$H_2O + H_2O_{RGE}$	55,6	53,1	44,2
% RGE	-	4,7	3,6
Hydrocarbures	43,4	42,2	37,2
Composition (% poids) des hydrocarbures			
CH_4	0,8	2,1	21,3
C_2-C_4	51,9	53,8	48,9 (62,1*)
% poids C_2-C_4 oléfines dans fraction C_2-C_4	5,8	2,2	0,9
C_5^+	47,3	44,1	29,8 (37,9*)
% poids aromatiques dans C_5^+	65,9	64,7	45,5

* % poids dans la fraction C_2^+

TABLEAU XLIII: ESSAIS DE CONVERSION DU METHANOL SUR LES CATALYSEURS Ru/H-ZSM-5 ET Pd/H-ZSM-5 (t^{une} de réaction 400°C - pression: ~1 atm- $WHSV_{CH_3OH}$: 1,7 hr^{-1}- débit d'hélium: 30 ml STP/min)

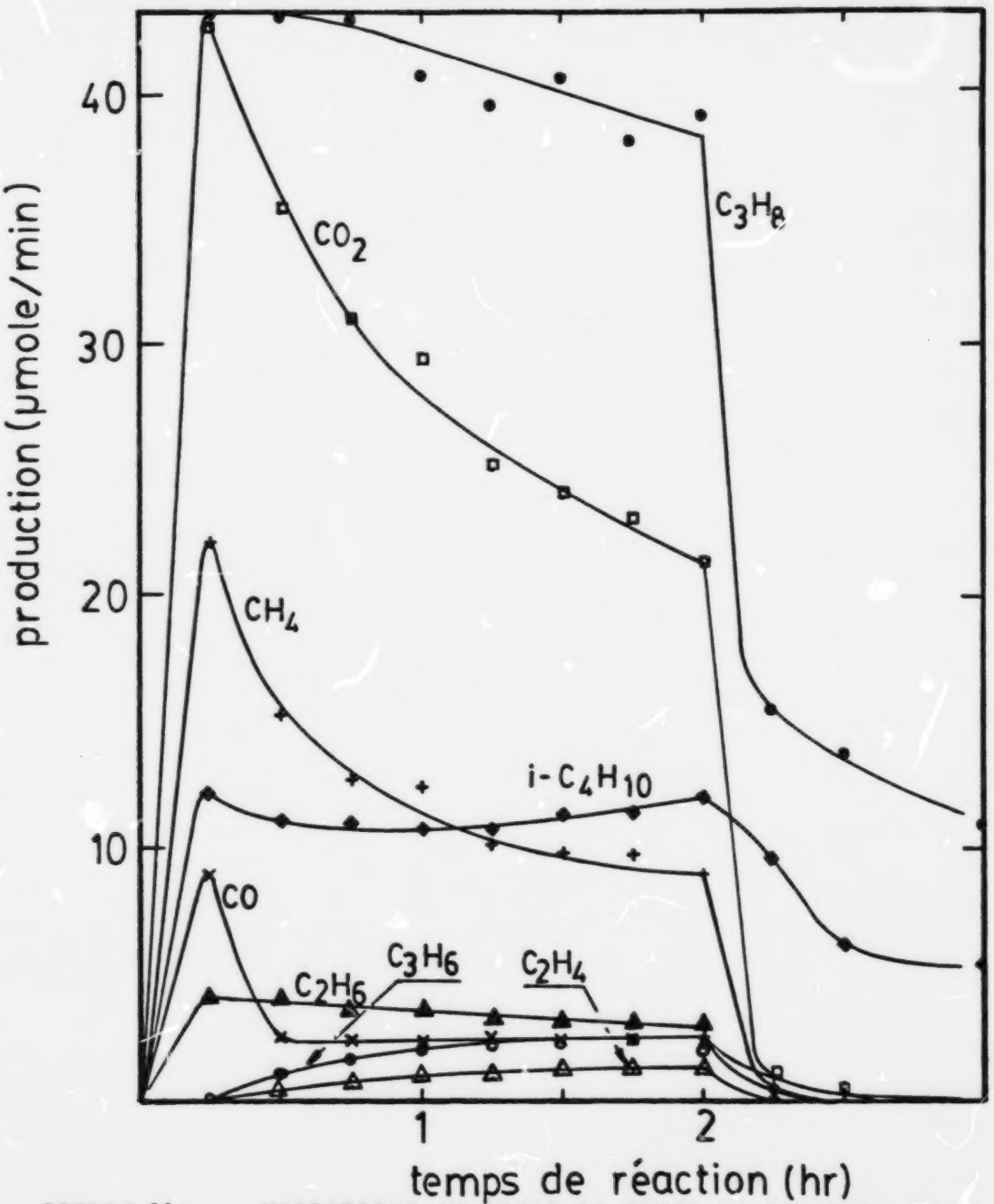


FIGURE 31: *VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL SUR GL-2-33 (2,6% Ru/ H-ADZ-44) (essai 16, tableau XLIII).*

aromatiques des deux essais 11 et 16 du tableau XLIII sont assez voisines. On observe cependant une teneur plus élevée en méthane et une plus faible proportion d'oléfines dans la fraction C_2 à C_4, en présence de ruthénium, signe d'une hydrogénation plus active.

La figure 31 nous montre que les productions de CO, CO_2 et de méthane atteignent rapidement des maxima pour ensuite décroître de façon monotone. Simultanément les productions d'éthane et de propane diminuent alors que celles des oléfines, éthylène et propylène augmentent. Cette dernière observation indique qu'il y a hydrogénation des petites oléfines en leurs paraffines correspondantes sur le ruthénium et que cette hydrogénation s'atténue avec le temps. L'hydrogénation accrue en présence de ruthénium semble résulter de la décomposition plus importante du méthanol, source d'hydrogène, comme l'indique l'évolution parallèle avec le temps de réaction des produits de décomposition, CO et CO_2, et ceux d'hydrogénation, les paraffines légères et le méthane.

c) Catalyseur Pd/H-ZSM-5

Les résultats de l'essai 17 de conversion de méthanol sur GL-2-58, 4,5% Pd/H-ADZ-44, sont présentés au tableau XLIII.

Si l'on compare cet essai à l'essai 11, effectué sur la zéolithe support dans des conditions identiques, le principal effet de l'ajout de palladium est une décomposition importante

du méthanol. La valeur de 18,6% de méthanol décomposé est calculée à partir des quantités de CO et CO_2 détectées dans les produits de réaction. Malgré la production importante de CO, la fraction de l'eau produite, convertie par réaction du gaz à l'eau, % RGE, reste faible, tout en étant plus élevée que celle calculée sur la zéolithe seule (essai 11).

La composition des hydrocarbures produits en présence de palladium est caractérisée par une fraction élevée de méthane. Peu de méthanation a lieu sur la zéolithe pure, même en présence de CO, comme en témoignent les résultats de l'essai 18 présentés plus loin, au tableau XLIV . Ceci signifie que le méthane observé est synthétisé sur le palladium par recombinaison du CO et de H_2 produit lors de la décomposition du méthanol. Si l'on tient compte de cette réaction:

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (17)$$

le taux réel de décomposition du méthanol est de l'ordre de 30% du méthanol injecté.

Afin d'évaluer l'effet de l'ajout de palladium sur l'activité du support zéolithique dans la conversion du méthanol, il est préférable dans ce cas-ci d'analyser la composition de la fraction hydrocarbure C_2^+, autrement dit d'exclure le méthane, dont la production importante semble être catalysée par le palladium fixé. La composition de cette fraction C_2^+ est

indiquée entre parenthèses au tableau XLIII, essai 17.

Les faibles teneurs en C_5^+ et en aromatiques observées dans la fraction hydrocarbures C_2^+ peuvent résulter d'une désactivation importante de la zéolithe. On devrait cependant observer une proportion élevée d'insaturés dans la fraction des légers C_2-C_4, les composés C_5^+ résultant de l'oligomérisation des petites oléfines. Or, la fraction en insaturés dans les hydrocarbures C_2-C_4 est au contraire extrêmement faible. Il apparaît donc que la distribution d'hydrocarbures observée résulte plutôt d'une hydrogénation de l'éthylène et du propylène formés dans les premières étapes de la conversion du méthanol sur H-ZSM-5. Ces petites oléfines, ainsi interceptées, ne peuvent plus se polymériser pour former des hydrocarbures C_5^+. La faible aromatisation des C_5^+ peut être dûe elle aussi à une désactivation partielle de la zéolithe par le palladium ou/et à une saturation des C_5^+ avant leur déhydrocyclisation en aromatiques. Cette hydrogénation importante résulte de la présence d'hydrogène induite par la décomposition du méthanol et de l'excellente activité hydrogénante du palladium.

La figure 32 , où est représentée l'influence du temps de réaction sur la production des produits légers, montre que la vitesse de production de CO, très élevée dans les premiers instants de la réaction, chute très rapidement pour atteindre un plateau. Celle de CH_4 et de CO_2 suivent une évolution

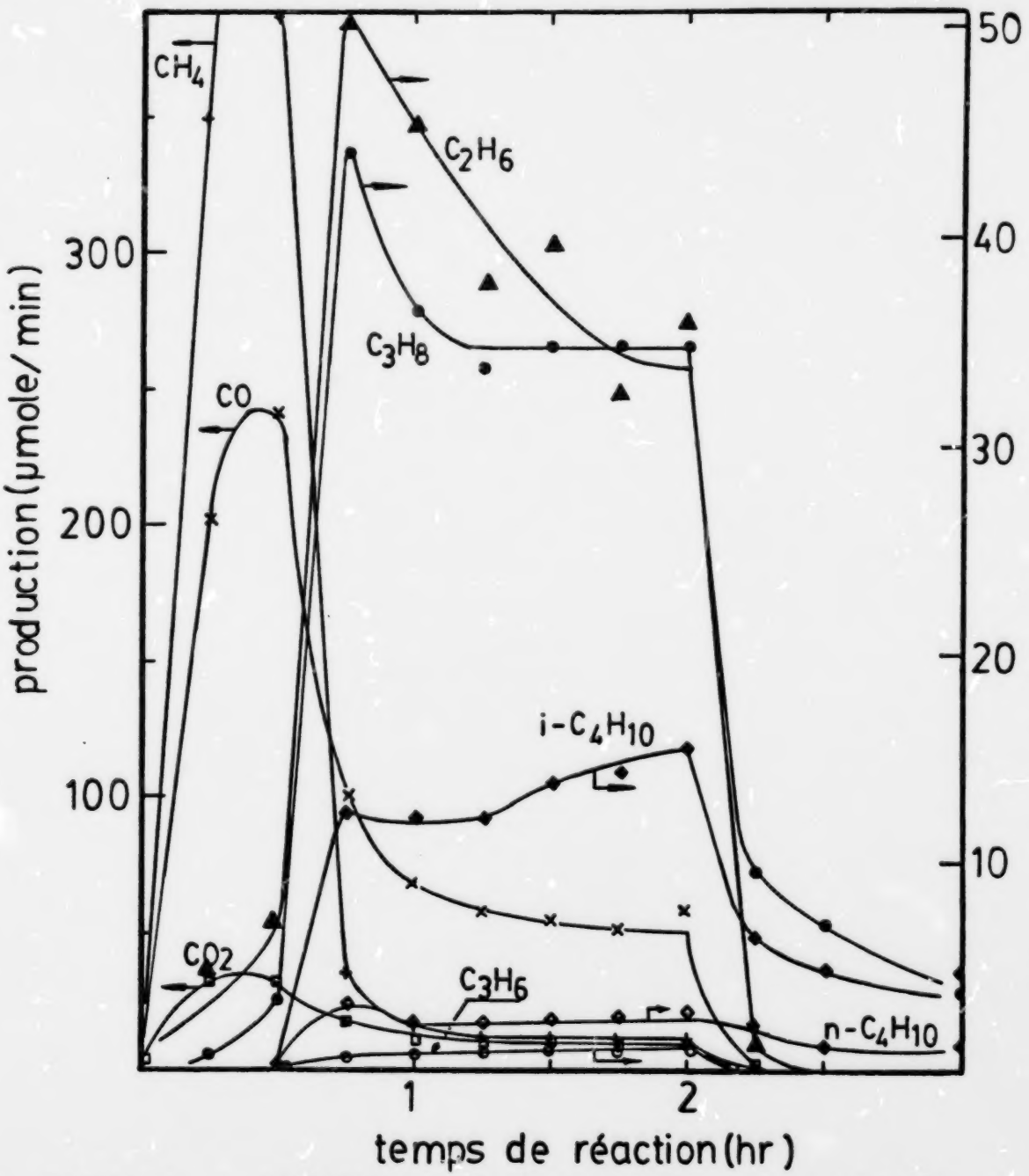


FIGURE 32 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DE LA VITESSE DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL SUR GL-2-58 (4,5% Pd/ H-ADZ-44) (essai 17, tableau XLIII)

parallèle, alors que la production des hydrocarbures C_2-C_4 continue de croître pour atteindre un sommet, 45 minutes environ après le début de l'essai. La vitesse de production des C_2 et C_3 chute ensuite pour atteindre un palier.

Ainsi, comme il a déjà été observé sur le catalyseur Ru/H-ZSM-5, les formations de CH_4 et CO_2 sont liées à celle de CO, autrement dit à la réaction de décomposition du méthanol. La chute de la production de CO après 30 minutes de réaction peut résulter d'une désactivation des sites catalytiques où a lieu la décomposition du méthanol.

La chute de la production d'éthane et propane est une conséquence de la diminution de la production d'hydrogène par décomposition du méthanol. La vitesse de production d'oléfines C_2 et C_3 croît légèrement mais reste faible, ces oléfines aussitôt formées, étant converties en hydrocarbures plus lourds.

5.4 Essais de conversion du méthanol en présence de monoxyde de carbone

Rappelons que ces essais ont pour but d'évaluer l'activité des divers catalyseurs métal/H-ZSM-5 dans la réaction de désoxygénation du méthanol, l'oxygène étant éliminé sous forme de CO_2 plutôt que d'eau par l'intermédiaire de la réaction du gaz à l'eau. Il s'agit aussi d'étudier de quelle façon est affectée la distribution des produits sur les catalyseurs modifiés, notamment l'effet de l'hydrogène libéré lors de la conversion de l'eau par la réaction du gaz à l'eau.

Dans tous les cas, la conversion du méthanol est de 100%. Les résultats sont présentés dans les tableaux XLIV à XLVII où, pour chaque essai, on a précisé la pression minimale et maximale mesurée au cours de l'expérience. Les variations relatives de pression sont beaucoup plus faibles que celles mesurées dans les essais de conversion du méthanol à pression atmosphérique, (tableaux XLIV et XLVIII) en raison de la pression totale beaucoup plus élevée, de 300 PSIA. L'augmentation de la pression totale à l'entrée du réacteur lors de l'injection du méthanol est causée par la grande compacité du lit catalytique. Quand le prétraitement est différent d'un essai à l'autre, celui-ci est indiqué pour chaque essai.

La distribution des produits de réaction inclut le pourcentage de méthanol décomposé en CO et H_2, la somme de la teneur en eau dans les produits de réaction et de la teneur en eau convertie selon la réaction du gaz à l'eau et, la fraction % RGE = $100 \times H_2O_{RGE}/(H_2O + H_2O_{RGE})$, mesure de l'efficacité du catalyseur dans la réaction du gaz à l'eau. On y trouve aussi la composition de la fraction hydrocarbonée. La fraction de méthanol décomposé est calculée selon une méthode différente de celle suivie pour les essais de conversion de méthanol analysés dans le sous-chapitre précédent. La présence d'une

décomposition du méthanol est en général mise en évidence en faisant le bilan sur le CO, en tenant compte du CO converti par réaction du gaz à l'eau. L'excès de CO en général obtenu dans les produits de réaction est interprété comme un apport supplémentaire de CO par décomposition du méthanol. La quantité de méthanol décomposé est calculée d'une seconde façon en effectuant un bilan sur le méthanol. Ce bilan compare la quantité de méthanol injecté à la somme des masses des hydrocarbures et de l'eau, y compris celle convertie par réaction du gaz à l'eau, dans les produits de réaction. Le détail des calculs est donné à l'annexe F. La précision relative sur la valeur ainsi calculée est de l'ordre de 10 à 20%, ce qui couvre les incertitudes sur le débit de CO réactif et les pertes de produits de réaction dans les lignes.

a) Catalyseurs Fe/H-ZSM-5

Les résultats des essais 20 à 23 sont présentés au tableau XLIV . On y a joint deux blancs, les essais 18 et 19 effectués sur la zéolithe support H-ADZ-44 dans des conditions identiques, exceptés que le CO est remplacé par de l'hélium dans l'essai 19.

Lors de la réaction du méthanol en présence de CO sur les catalyseurs Fe/H-ZSM-5, on observe une décomposition non négligeable du méthanol, représentant 9 à 16% de la quantité de méthanol injecté, selon le catalyseur, alors que sur la zéolithe

Essai	18	19	20	21	22	23
Catalyseur	H-ADZ-44	H-ADZ-44 1)	GL-1-117 5,0% Fe/ H-LMZ-7 2) 5)	GL-2-31C 4,0% Fe/ H-ADZ-44 3)	GL-1-134 1,8% Fe/ H-LMZ-7 1)	GL-1-145 4,5% Fe/ H-LMZ-7 4)
Pression PSIA	296-299	302-307	284-290	305-317	291-299	297-301
Masse méthanol injecté (g)	2,66	2,49	2,70	2,75	2,75	2,55
Distribution des produits (% poids)						
CO, H_2 décomposition	1,1	1,4	15,6	8,7	11,3	15,7
$H_2O + H_2O_{RGE}$	55,3	51,2	45,9	50,1	48,7	45,5
% RGE	3,4	-	61,2	52,9	31,4	34,5
Hydrocarbures	43,6	47,4	38,5	41,1	40,0	38,8
Composition (% poids) des hydrocarbures						
CH_4	1,7	1,3	10,1	5,9	3,5	5,1
C_2-C_4 (% dans C_2^+)	46,7	49,5	(43,7)39,3	(38,7)36,4	(38,7)37,3	(41,6)39,5
% poids oléfines C_2-C_4 dans fraction C_2-C_4	1,3	1,0	4,6	5,8	4,8	4,8
C_5^+ (% dans C_2^+)	51,6	49,2	(56,3)50,6	(61,3)57,7	(61,3)59,2	(58,4)55,4
% poids aromatiques dans C_5^+	79,6	73,2	47,7	54,4	52,4	56,2

1) CO remplacé par le l'hélium - 2) Fer déposé avec ferrocène - 3) Idem que (2) mais avec calcination lente
4) Fer déposé à partir du dibenzoyl-ferrocène
5) Prétraitement: CO, 400°C, 300 PSIA
Température de réaction: 400°C - Pression: 300 PSIA - WHSV (CH_3OH): 1,7 hr^{-1} - Débit CO: 30ml STP/mn
Conditions de prétraitement: CO, 300°C, 300 PSIA, 15 hr + CO, 400°C, 300 PSIA, 2 hr

TABLEAU XLIV: ESSAIS DE CONVERSION DU METHANOL COUPLEE A LA REACTION DU GAZ A L'EAU SUR LES CATALYSEURS Fe/H-ZSM-5

seule cette quantité n'est que de 1%. Le niveau de décomposition observé sur les mêmes catalyseurs dans les essais de conversion du méthanol en présence d'hélium étant faible, (tableau XLII) ceci signifie que l'observation d'un tel effet requiert la présence à la fois de fer et de CO. Les résultats de l'essai 18, comparés à ceux de l'essai 19, où le seul fer présent est celui des parois des réacteurs indiquent en outre que, en présence de CO, la paroi n'a pas d'effet catalytique important envers la décomposition du méthanol et un faible effet catalytique sur la réaction du gaz à l'eau, 3,4% de l'eau produite lors de la conversion du méthanol étant transformée selon cette réaction. Il ne semble pas y avoir de corrélation entre le niveau de décomposition du méthanol et la teneur en fer ou la méthode de dépôt.

Les essais 20 et 22 ont été réalisés avec les catalyseurs GL-1-134 et GL-1-117 préparés à partir du ferrocène et de teneurs différentes en fer. Une augmentation de la teneur en fer favorise la réaction du gaz à l'eau, comme en témoignent les valeurs du terme % RGE pour ces deux essais.

Le catalyseur GL-2-31C, essai 21, préparé à partir du ferrocène, mais avec une vitesse de montée en température lente lors de la calcination finale a une activité en réaction du gaz à l'eau intermédiaire entre les deux catalyseurs GL-1-117 et GL-1-134.

Le catalyseur GL-1-145, essai 23, préparé à partir du dibenzoyl-ferrocène, a une activité en réaction du gaz à l'eau relativement faible en regard de sa teneur en fer. En effet, malgré une teneur de 4,5% en fer, GL-1-145 a une activité en réaction du gaz à l'eau voisine de celle de l'échantillon GL-1-134 qui ne contient que 1,8% de fer. En résumé, on peut classer ainsi les catalyseurs par ordre croissant d'activité en réaction du gaz à l'eau:

$$\text{GL-1-134} \approx \text{GL-1-145} < \text{GL-2-31C} < \text{GL-1-117}$$

La comparaison des essais 20 à 23, effectués sur les catalyseurs Fe/H-ZSM-5 avec l'essai 18, effectué sur la zéolithe pure, révèle un effet de l'ajout du fer sur la distribution des hydrocarbures identique à celui observé dans les essais 11 à 15 (tableau XLII), réalisés en présence de gaz inerte. La présence de CO favorise cependant une production de méthane relativement importante en regard du taux de méthanation observé sur la zéolithe pure (essai 18). Le méthane étant un produit mineur de la réaction de conversion du méthanol en essence sur H-ZSM-5, on a indiqué entre parenthèses au tableau , la composition de la fraction C_2^+ afin de mieux évaluer l'effet de l'addition de fer à H-ZSM-5 sur la distribution des produits de la conversion du méthanol proprement dite.

L'accroissement de la proportion d'oléfines dans la fraction

C_2-C_4 est beaucoup moins élevée en présence de CO que celui observé dans les essais 11 à 15 (tableau XLII) de conversion de méthanol sur les catalyseurs Fe/H-ZSM-5. Ainsi la proportion d'oléfines produites sur l'échantillon GL-1-117 en présence d'hélium (essai 12) est le quadruple de celle obtenue sur la zéolithe seule (essai 11) alors qu'elle n'est que le double entre les essais correspondants (essais 18 et 20) pour lesquels la réaction de conversion du méthanol a lieu en présence de CO.

L'activité méthanante importante et la diminution de la quantité d'oléfines légères résulte de l'hydrogénation en présence de fer, du monoxyde de carbone ou des oléfines par l'hydrogène produit par la décomposition du méthanol ou la réaction du gaz à l'eau (11). La saturation plus élevée des oléfines observée en présence de CO par rapport à celle observée dans les essais de conversion du méthanol en présence de gaz inerte est dûe à une augmentation de la quantité d'hydrogène en présence ou/et d'un état plus réduit du fer, prétraité dans le CO. L'influence de l'état du fer sera discutée plus en détail dans le chapitre suivant.

L'influence de la teneur en fer et de la méthode de dépôt sur la distribution des hydrocarbures est peu marquée, seul GL-1-117 (essai 20) se démarque des autres catalyseurs, exhibant une activité méthanante plus élevée, et une aromatisation plus faible de la fraction C_5^+. Ce résultat s'explique d'une

part, par le fait que GL-1-117 est le catalyseur Fe/H-ZSM-5 pour lequel la désactivation des sites acides est la plus importante, phénomène mis en évidence dans les essais 11 à 15 de conversion du méthanol en essence. D'autre part, GL-1-117 est le catalyseur qui exhibe la plus grande activité de conversion du gaz à l'eau. Par conséquence, l'hydrogène, produit en plus grande quantité, favorise l'interception des insaturés, produits intermédiaires dans la production d'aromatiques à partir du méthanol.

Les figures 33 à 37 représentent les variations avec le temps de réaction des produits non condensés dans le piège à -80°C. On distingue deux types de comportement selon le catalyseur, quant à l'évolution du CO_2, autrement dit de l'activité du catalyseur dans la réaction du gaz à l'eau. En effet, la vitesse de production de CO_2 croît rapidement pour tendre vers un plateau sur les échantillons GL-1-117 (figure 34) et GL-1-134 (figure 35), préparés tous les deux à partir du ferrocène dans des conditions identiques. Par contre, les catalyseurs GL-1-145 (figure 37) et GL-2-31C (figure 36) voient leur production de CO_2 atteindre un sommet très tôt pour ensuite décroître assez rapidement. Ce phénomène est plus accentué sur GL-1-145, préparé à partir du dibenzoyl-ferrocène. Ces phénomènes sont attribués à l'état du fer dans le catalyseur et seront discutés dans le chapitre suivant à la lumière de la

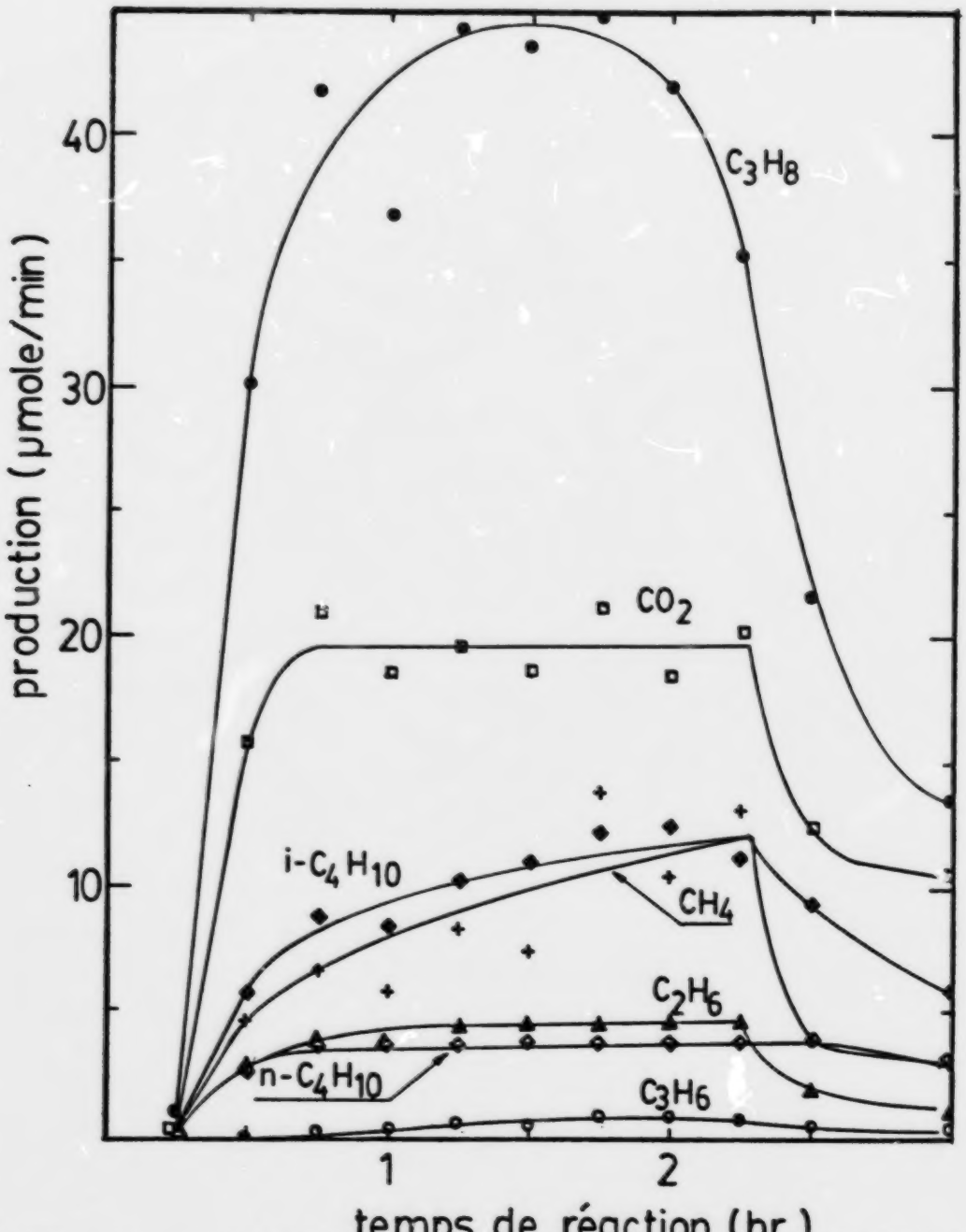


FIGURE 33 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE RÉACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR H-ADZ-44 (essai 18, tableau XLV)

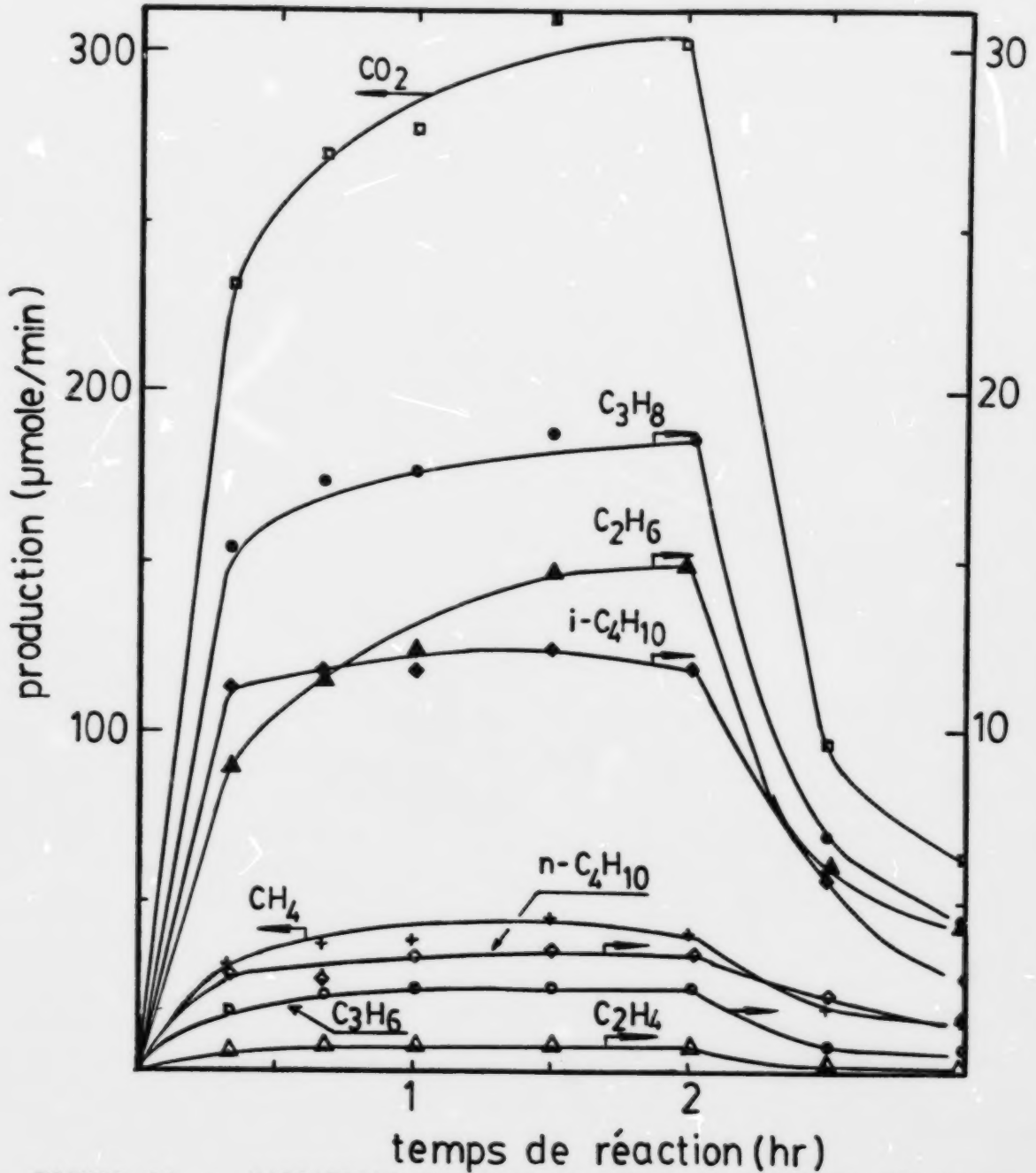


FIGURE 34 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-1-117 (5,0% Fe/H-LMZ-7) (essai 22, tableau XLIV)

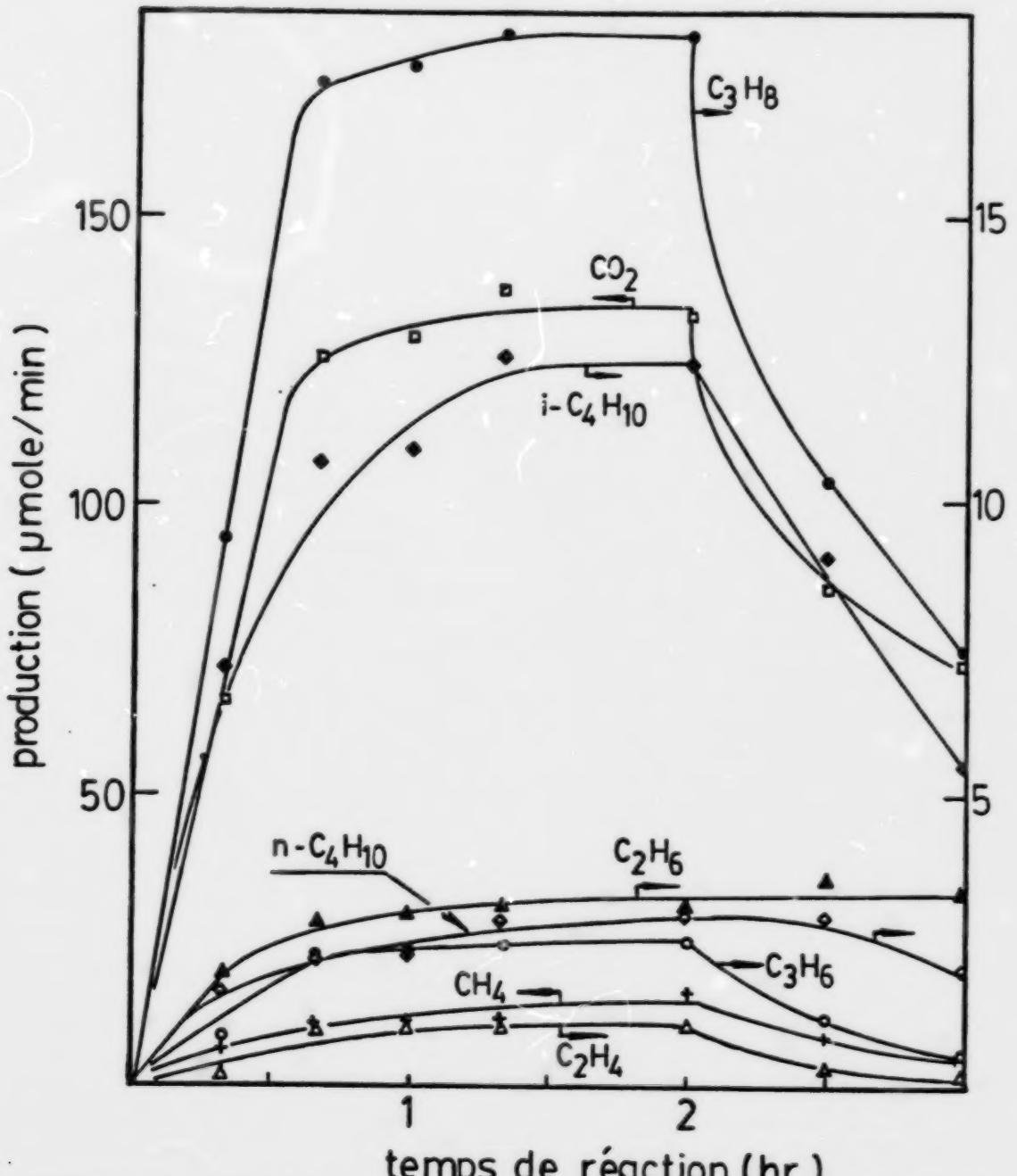


FIGURE 35 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-1-134 (1,8% Fe/H-LMZ-7)(essai 20, tableau XLIV)

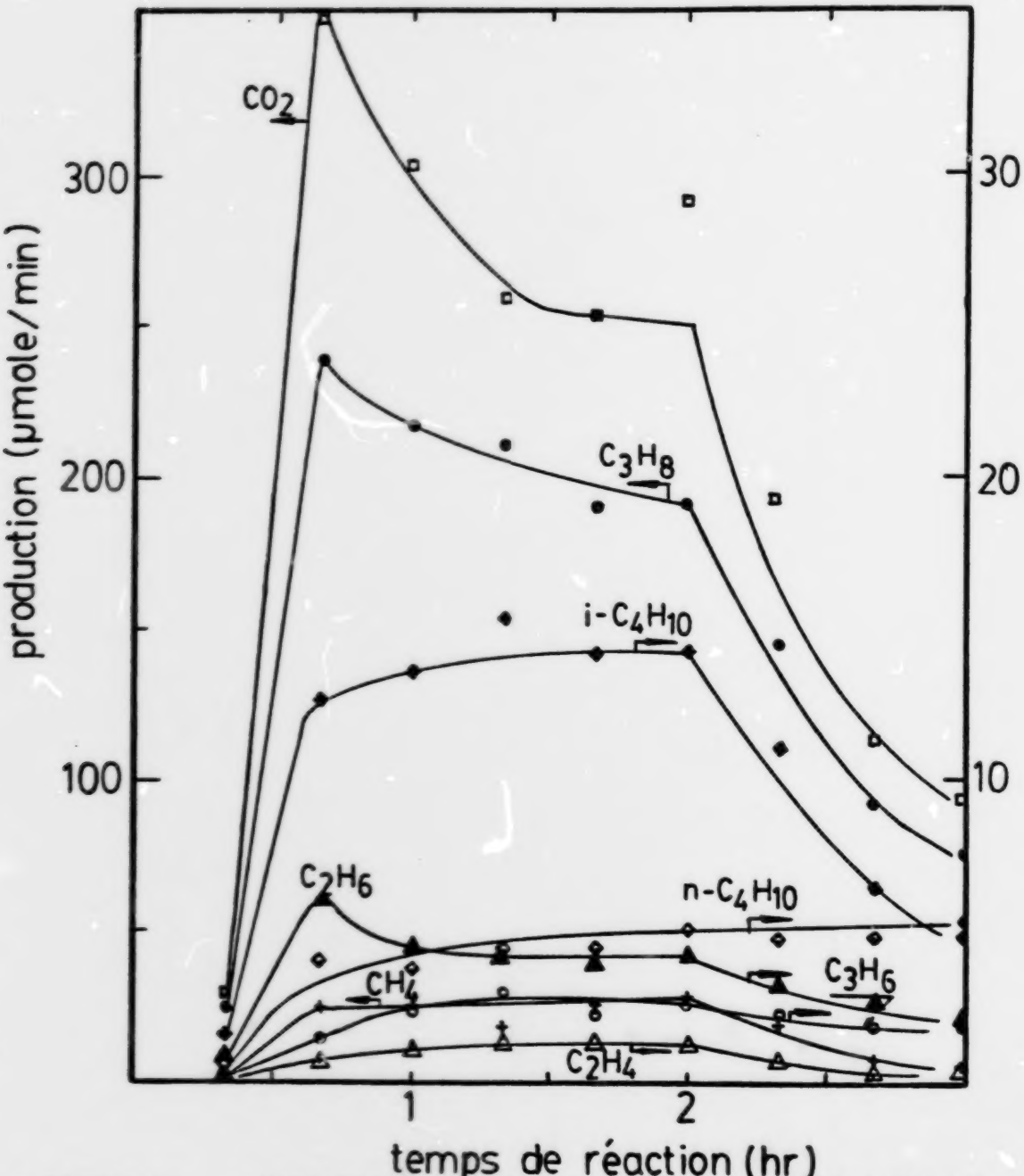


FIGURE 36 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-31C (4,0% Fe/H-ADZ-44) (essai 21, tableau XLIV)

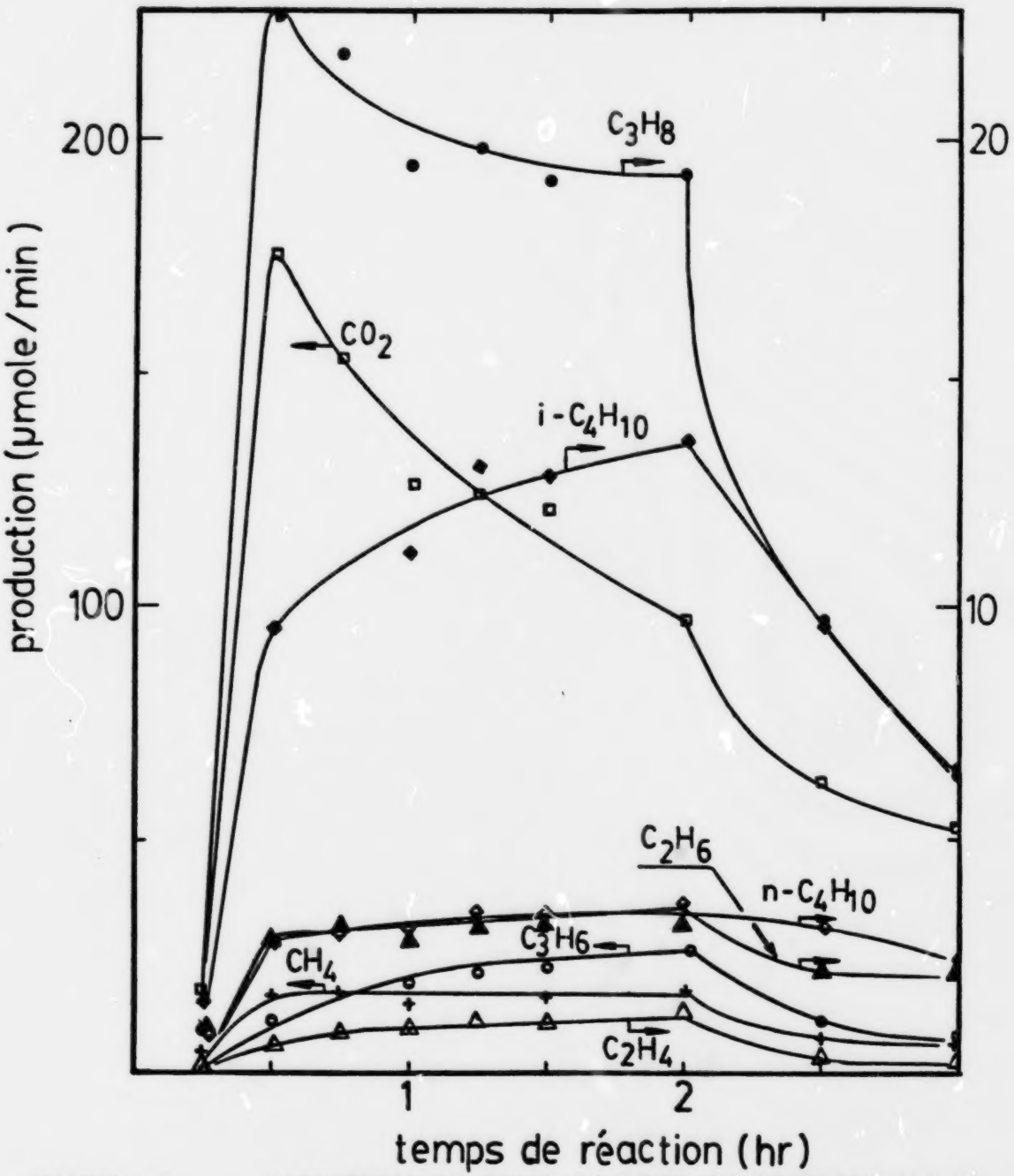


FIGURE 37 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-1-145 (4,6% Fe/H-LMZ-7)(essai 23, tableau XLIV)

caractérisation physico-chimique des échantillons.

La production des hydrocarbures légers atteint rapidement un niveau stable après 30 à 45 minutes de réaction du méthanol sur tous les catalyseurs Fe/H-ZSM-5 étudiés.

b/ Catalyseur Ru/H-ZSM-5

Les résultats des essais 24 à 26 effectués sur le catalyseur GL-2-33 prétraité de différentes manières, à une pression de 300 PSIA et une température de 400°C sont rapportés au tableau XLV. Le prétraitement est précisé pour chaque essai.

Quelque soit le prétraitement, le niveau de décomposition du méthanol est relativement faible en comparaison de celui observé sur le fer. Il atteint 8% sur le catalyseur préréduit dnas l'hydrogène. De la même façon, le catalyseur Ru/H-ZSM-5 est très peu actif pour la réaction du gaz à l'eau, les valeurs de %RGE obtenues étant à peine plus élevée que celle observée sur la zéolithe seule (essai 18) dans les mêmes conditions, à l'exception du catalyseur qui n'a subi aucun prétraitement. Dans ce cas-ci, (essai 26), la fraction d'eau convertie par la réaction du gaz à l'eau atteint 7,4%.

La composition des hydrocarbures est aussi peu affectée par la présence de ruthénium, quelque soit son prétraitement, tout comme il a été observé pour les essais de conversion du méthanol en essence (essais 11 et 16).

Essai	18	24	25	26
	H-ADZ-44		GL-2-33: 2,6% Ru/H-ADZ-44	
Prétraitement	CO, 300°C 300 PSIA, ~15 hr + CO, 400°C 300 PSIA, ~2 hr	CO, 275°C 300 PSIA, ~15 hr + CO, 400°C 300 PSIA, ~2 hr	H_2, 400°C ~30 PSIA, ~15 hr	He, 300°C 300 PSIA, ~15 hr + He, 400°C 300 PSIA, ~2 hr
Pression (PSIA)	296-299	303-307	297-301	302-312
Masse de méthanol (g)	2,66	2,75	2,70	2,10
Distribution des produits de réaction (% poids)				
CO, H_2 décomposition	1,1	4,0	8,1	1,5
$H_2O + H_2O_{RGE}$	55,3	53,8	51,5	52,0
% RGE	3,4	4,1	4,3	7,4
Hydrocarbures	43,6	42,2	40.4	46,5
Composition (% poids) des hydrocarbures				
CH_4	1,7	1,8	3,0	2,2
C_2-C_4	46,7	41,2	43,5	43,3
% poids des oléfines dans C_2-C_4	1,3	1,2	1,4	1,4
C_5^+	51,6	57,0	53,5	54,5
% poids des aromatiques dans C_5^+	79,6	74,5	75,0	72,9

Température de réaction: 400°C - WHSV(CH_3OH): 1,7 hr^{-1} - débit de CO: 30 ml STP/min

TABLEAU XLV : ESSAIS DE CONVERSION DU METHANOL COUPLEE A LA REACTION DU GAZ A L'EAU SUR UN CATALYSEUR Ru/H-ZSM-5

Les figures 38 à 40 permettent de suivre les variations avec le temps de réaction de la vitesse de production des produits légers, sur les trois échantillons du catalyseur GL-2-33, prétraités différemment.

La production de CO_2, indice de l'activité de réaction du gaz à l'eau, croît avec le temps de réaction pour atteindre un niveau assez stable après 30 à 45 minutes de réaction du méthanol. Ceci est observé pour le catalyseur prétraité des trois manières différentes.

La production des hydrocarbures saturés atteint un niveau stable au cours de l'essai pour ne chuter qu'après l'arrêt de l'injection du méthanol.

Les productions d'éthylène et de propylène augmentent tout au long de l'injection de méthanol, quel que soit le prétraitement du catalyseur. En général, cet effet est associé à une perte d'activité hydrogénante du catalyseur ou a une diminution de la production d'hydrogène lors de la décomposition du méthanol ou de la réaction du gaz à l'eau, au cours de l'essai. L'activité en réaction du gaz à l'eau est assez stable mais il est difficile de suivre l'activité du catalyseur envers la décomposition du méthanol, celle-ci étant en général évaluée avec la production de CO, comme dans les essais en présence d'hélium (figure 31). Il est donc difficile de prédire l'évolution de la production d'H_2 et de trancher entre les deux éventualités

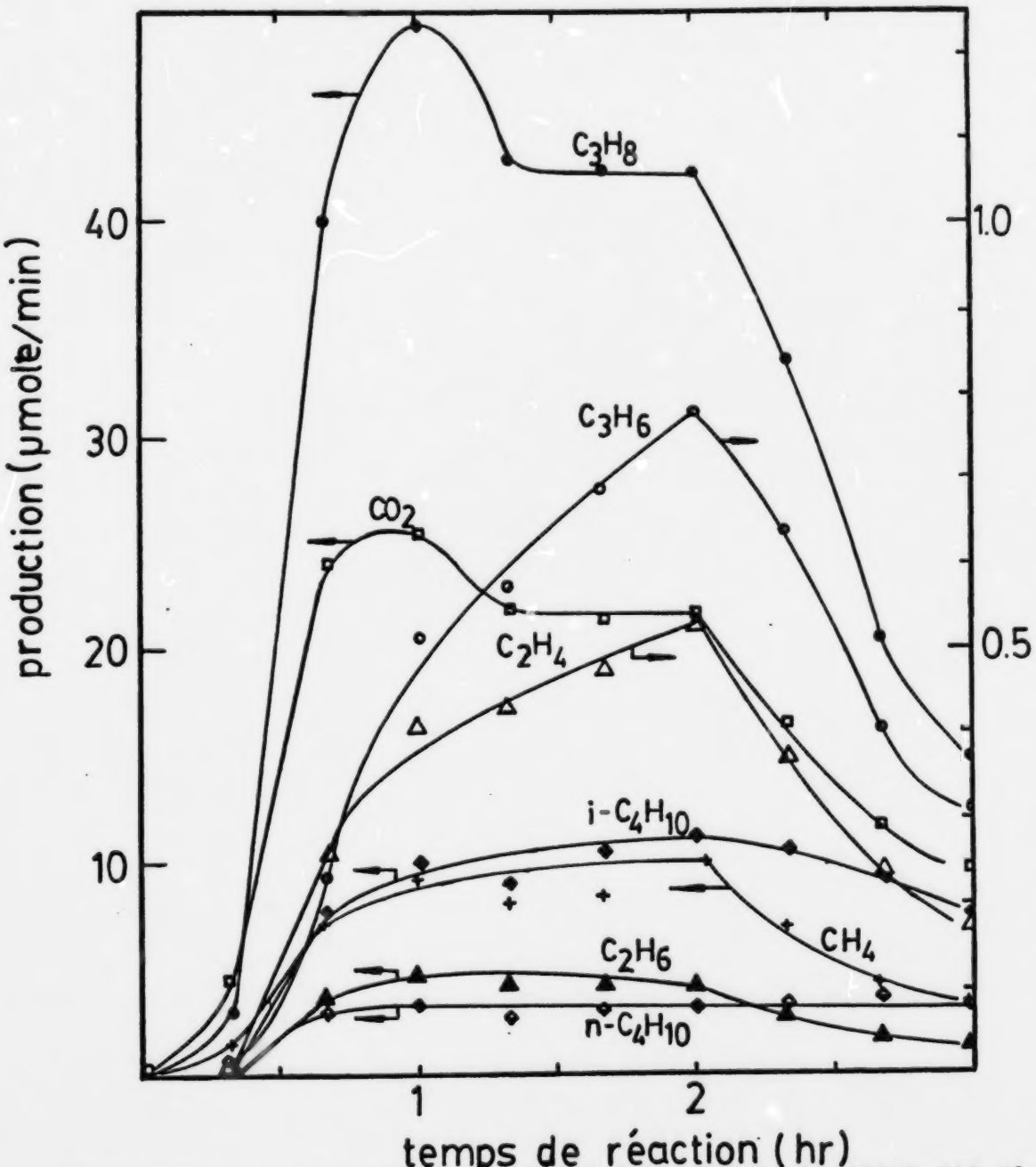


FIGURE 38 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-33 (2,6% Ru/H-ADZ-44) PRETRAITE DANS CO (essai 24, tableau XLV)

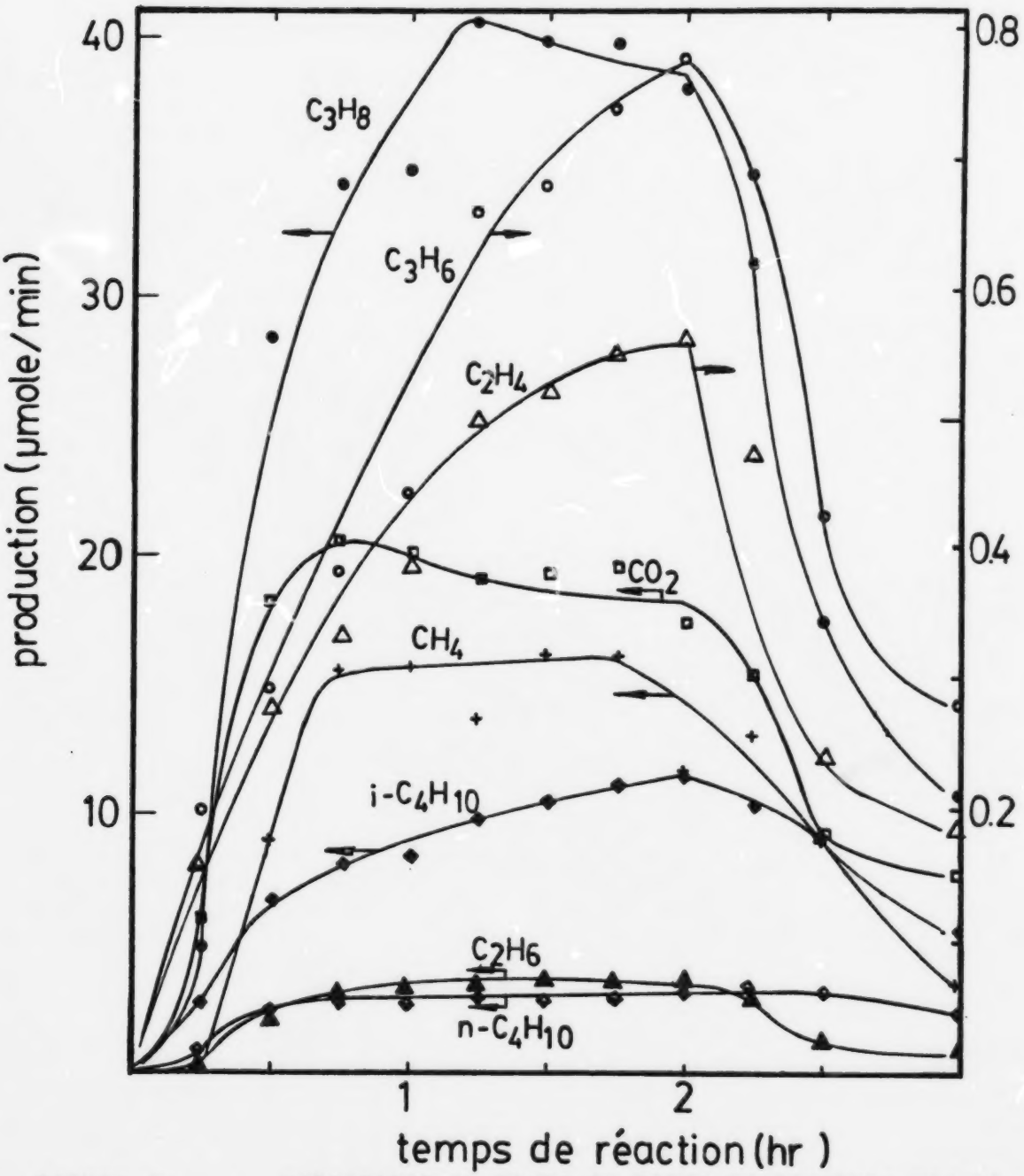


FIGURE 39 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-33 (2,6% Ru/H-ADZ-44) PRETRAITE DANS H_2 (essai 25, tableau XLV)

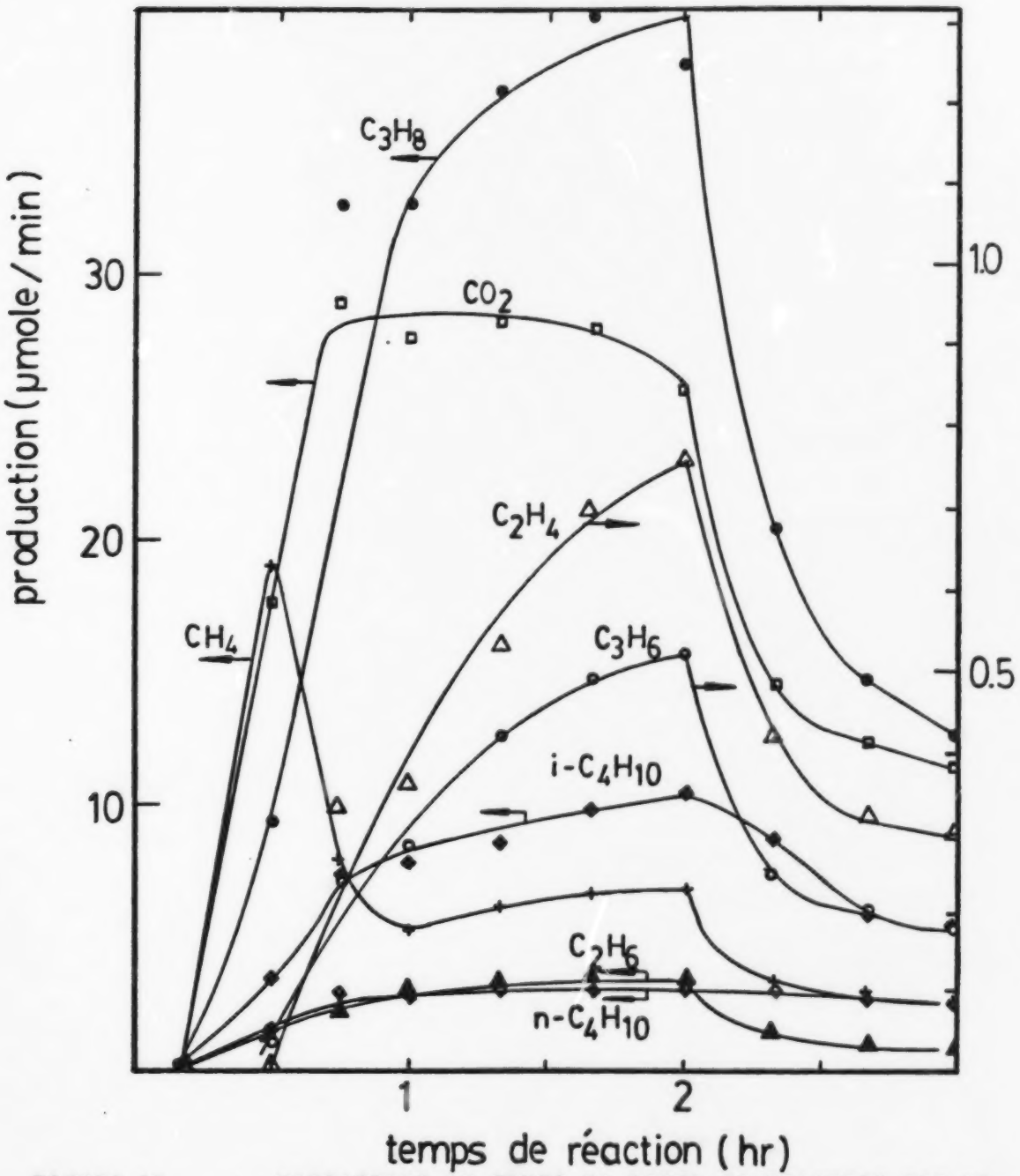


FIGURE 40 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-33 (2,6% Ru/H-ADZ-44) PRETRAITE DANS He (essai 26, tableau XLV)

proposées plus haut pour expliquer l'augmentation de la production d'oléfines au cours de l'essai.

La production de méthane est stable au cours de ces essais sur le catalyseur Ru/H-ZSM-5, excepté dans le cas de l'échantillon prétraité dans l'hélium. Dans ce cas (figure 40),la production de méthane décroît très rapidement pour tendre vers un plateau après avoir atteint un sommet.

c) Catalyseur Pd/H-ZSM-5

Les résultats des essais 27 à 29 effectués sur le catalyseur GL-2-58, prétraité de différentes manières, à une pression de 300 PSIA et une température de 400°C, sont rapportés au tableau XLVI. Le prétraitement est précisé pour chaque essai.

L'addition de palladium à la ZSM-5 induit une décomposition modérée du méthanol sur le catalyseur prétraité préalablement dans le monoxyde de carbone (essai 27). Le niveau de décomposition est toutefois beaucoup plus modéré que celui observé quand la conversion du méthanol a lieu en présence de gaz inerte (tableau XLIII, essai 17). Quand le catalyseur est préréduit dans l'hydrogène à une température de 300°C (essai 28) ou quand il n'a subit aucun prétraitement (essai 29), le niveau de décomposition du méthanol est comparable à celui observé sur la zéolithe pure (essai 18).

Essai	18	27	28	29
	H-ADZ-44		GL-2-58: 4,1% Pd/H-ADZ-44	
Prétraitement	CO, 300°C, 300 PSIA, ~15 hr + CO, 400°C, 300 PSIA ~2 hr	Essai 17 + CO, 300°C 300 PSIA ~15 hr + CO, 400°C, 300 PSIA ~2 hr	H_2, 300°C, 30 PSIA ~15 hr	He, 150°C ~15 hr
Pression PSIA	296-299	304-308	294-304	297-304
masse de méthanol (g)	2,66	2,65	2,65	2,66
Distribution (% poids) des produits de réactions				
CO, H_2 décomposition	1,1	6,8	0,8	1,6
H_2O + H_2C RGE	55,3	51,7	56,2	54,8
% RGE	3,4	7,4	6,0	15,7
Hydrocarbures	43,6	41,5	43,0	43,6
Composition (% poids) des hydrocarbures				
CH_4	1,7	1,9	2,6	4,1
C_2-C_4	46,7	54,2	51,6	53,3
% poids des oléfines C_2-C_4 dans fraction C_2-C_4	1,3	0,6	0,2	0,08
C_5^+	51,6	43,9	45,8	42,6
% poids aromatiques dans fraction C_5^+	79,6	69,9	71,8	72,1

Température de réaction: 400°C - WHSV (CH_3OH): 1,7 hr^{-1}
débit de CO: 30 ml STP/min

TABLEAU XLVI: ESSAIS DE CONVERSION DU METHANOL COUPLEE A LA REACTION DU GAZ A L'EAU SUR UN CATALYSEUR Pd/H-ZSM-5

Les valeurs calculées pour les fractions de l'eau produite à partir du méthanol et convertie par réaction du gaz à l'eau, % RGE, indiquent que le catalyseur Pd/H-ZSM-5 est faiblement actif pour cette réaction quand le palladium est prétraité dans CO (essai 27) ou H_2 (essai 28). On atteint un % RGE modéré de 16% quand le catalyseur ne subit aucun prétraitement (essai 29).

La comparaison des compositions des hydrocarbures formés obtenues sur le catalyseur GL-2-58 (essais 27 à 29) à celle obtenue sur la zéolithe seule (essai 18), indique que l'ajout de palladium à H-ZSM-5 provoque une chute importante de la teneur en oléfines dans la fraction C_2-C_4, une diminution de la fraction des C_5^+ et de sa teneur en aromatiques. Le même phénomène a déjà été observé dans l'essai 17, où la conversion du méthanol est effectuée en présence d'hélium. Il est attribué à une désactivation des sites acides de la zéolithe ou à une interception des oléfines, précurseurs des hydrocarbures C_5^+ et des aromatiques, par hydrogénation sur le palladium. Dans ce cas-ci, le catalyseur le plus hydrogénant serait celui qui n'a subi aucun prétraitement réducteur.

Les figures 41 à 43 montrent les variations de production du CO_2, CH_4 et C_2 à C_4 avec le temps de réaction. Sur les échantillons prétraités dans CO ou H_2, le fait le plus marquant est l'apparition tardive de propylène sa vitesse de production s'accroissant alors rapidement, tout en restant faible.

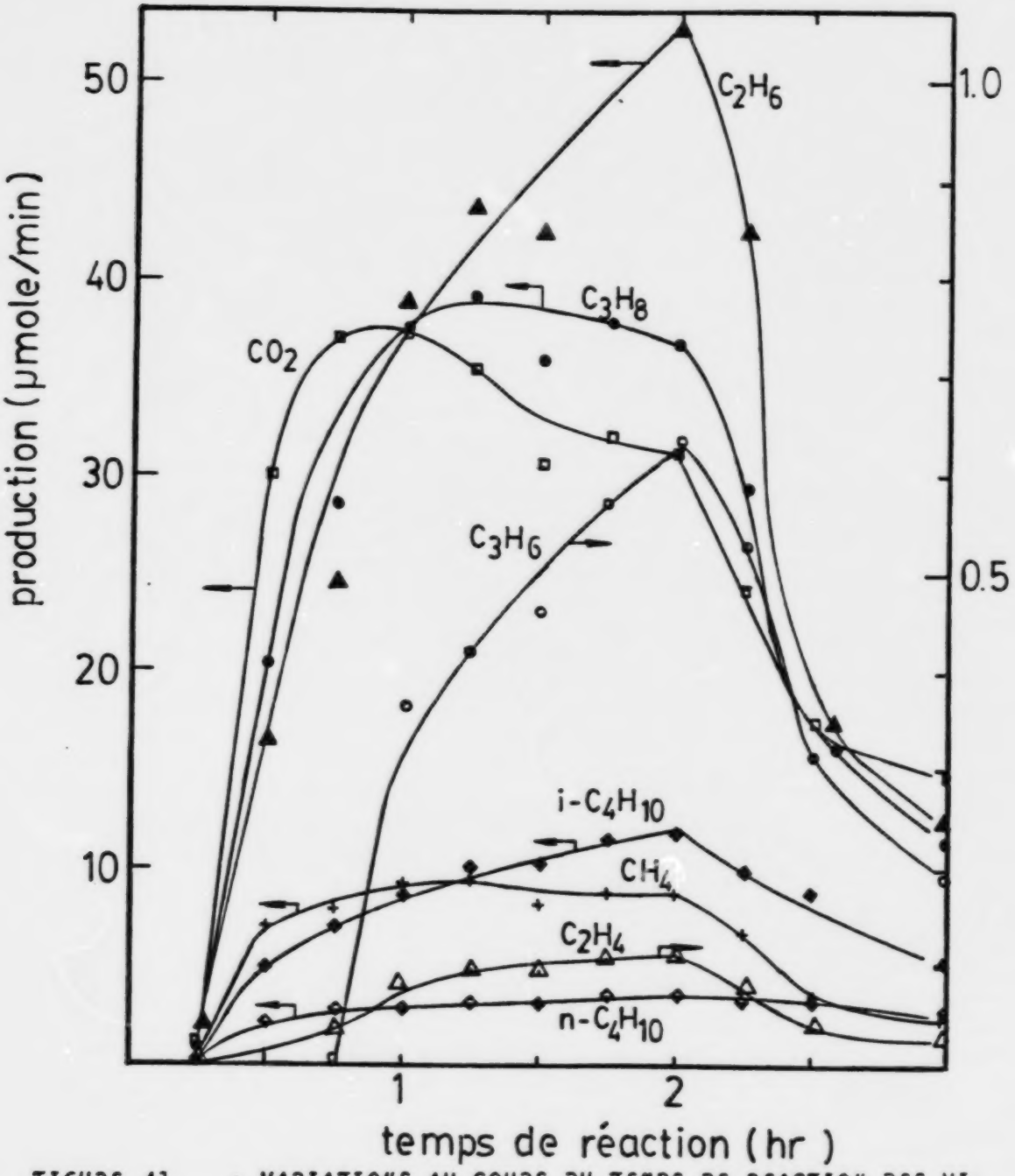


FIGURE 41 : *VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-58 (4,5% Pd/H-ADZ-44) PRETRAITE DANS CO (essai 27, tableau XLVI)*

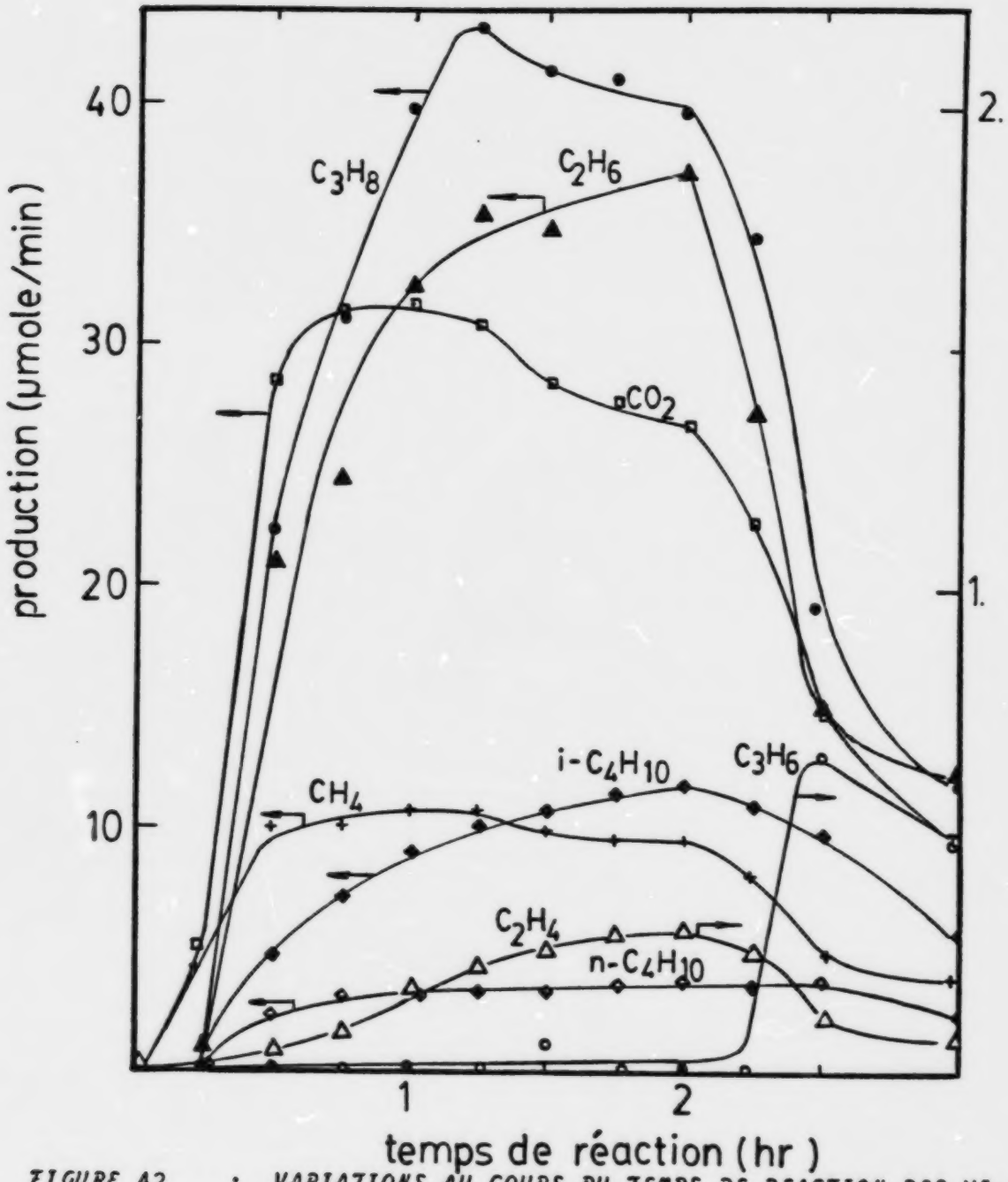


FIGURE 42 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-58 (4,5% Pd/H-ADZ-44) PRETRAITE DANS H_2 (essai 28, tableau XLVI)

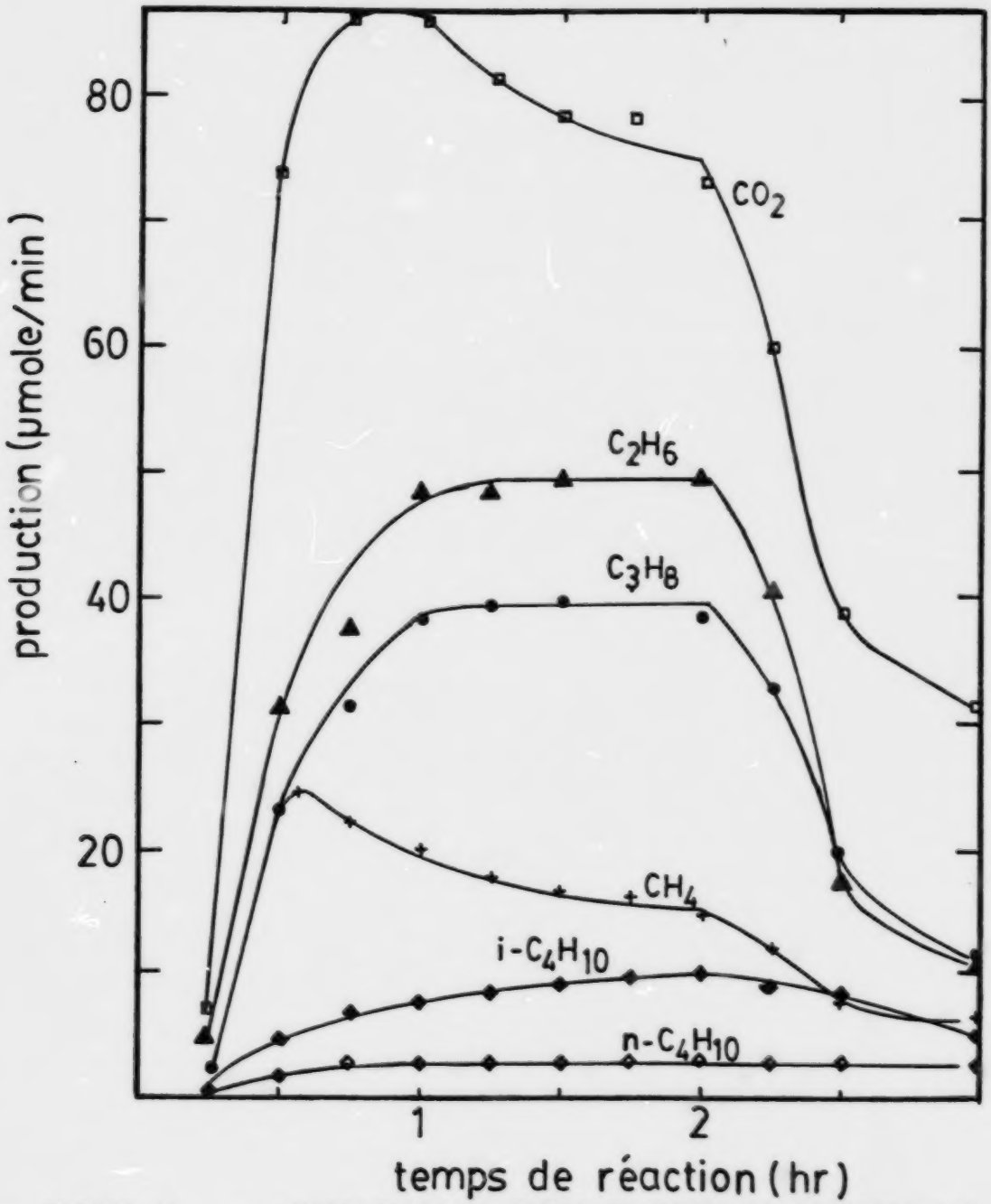


FIGURE 43 : VARIATIONS AU COURS DU TEMPS DE REACTION DES VITESSES DE FORMATION DES PRODUITS LEGERS DE LA CONVERSION DU METHANOL EN PRESENCE DE CO SUR GL-2-58 (4,5% Pd/H-ADZ-44) PRETRAITE DANS He (essai 29, tableau XLVI)

On peut attribuer ce phénomène à une diminution de l'activité du catalyseur dans la réaction du gaz à l'eau, comme en témoigne la diminution monotone de la production de CO_2 après que celle-ci ait atteint un maximum. La production d'hydrogène qui accompagne celle de CO_2 dans la réaction du gaz à l'eau suit une évolution identique. On peut donc s'attendre à une hydrogénation moins importante des petites oléfines quand l'activité du catalyseur en réaction du gaz à l'eau s'atténue et, par conséquent, à la détection de quantités plus importantes d'oléfines dans les produits de réaction.

En l'absence de prétraitement particulier (figure 43), les mêmes tendances sont observées. La vitesse de production du CO_2 passe par un maximum puis diminue d'une façon monotone. Le parallèle entre les évolutions des productions de méthane et de CO_2 est plus marqué que sur les échantillons prétraités dans CO ou H_2. Le propylène est produit en trop faible quantité pour être détecté.

Essai	22	20	27	31
Catalyseur	GL1-134 1.8% Fe	GL1-117 5.0% Fe	GL2-58 4.1% Pd	GL2-107 1.95% Fe + 3.45% Pd
Prétraitement	CO, 300°C 300 psia 15 hres + CO, 400°C 300 psia 2 hres	CO, 300°C 300 psia 15 hres + CO, 400°C 300 psia 2 hres	CO, 300°C 300 psia 15 hres + CO, 400°C 300 psia 2 hres	CO, 300°C 300 psia 15 hres + CO, 400°C 300 psia 2 hres
Pression (psia)	291-9	284-90	300	300-8
Masse méthanol (g)	2.75	2.70	7.65	2.59
Distribution des produits de réaction (% poids)				
$(CO + H_2)_{calc}$, CH_3OH	11.3	15.6	6.8	7.1
$H_2O + H_2O_{RGE}$	48.7	45.9	51.7	32.9
% RGE	31.4	61.2	7.3	76.2
Hydrocarbures	40.0	38.5	41.5	60.0
Composition (% poids) des hydrocarbures				
CH_4	3.5	10.1	1.9	4.2
C_2-C_4	37.3	39.3	54.2	41.7
% oléfines dans C_2-C_4	4.8	4.6	0.6	1.0
C_5^+	59.2	50.6	43.9	53.1
% aromatiques dans C_5^+	52.4	47.7	69.9	59.8
% hydrogène total dans les hydrocarbures	47.8	50.0	50.9	75.5

Tableau XLVII: Essais de conversion du méthanol en présence de CO sur des catalyseurs Fe, Pd et Fe + Pd/H-ZSM-5.

Essai	41	42	43	44
Catalyseur	GL2-149A 0.92% Fe, 3.57% Pd			GL2-149C 3.65% Fe, 0.82% Pd
Prétraitement	CO 400°C 300 psia 16 hres	CO 300°C 300 psia 16 hres + 400°C 2 hres	CO 300°C 300 psia 16 hres + 400°C 4 hres	CO 300°C 300 psia 16 hres + 400°C 2 hres
Pression (PSIA)	303-9	303-7	296-9	302-14
Masse de méthanol (g)	2.75	2.57	2.5	2.46
Distribution des produits de réaction (% poids)				
$(CO + H_2)_{calc}$, CH_3OH	13.7	20.4	~0	
$H_2O + H_2O_{RGE}$	44.6	34.8	54	63
% RGE	59.7	99.4	93	80.6
Hydrocarbures	41.7	44.9	46	37
Composition (% poids) des hydrocarbures				
CH_4	4.7	11.3	4.9	8.2
C_2-C_4	58.4	64.0	60.6	40.5
% poids des oléfines dans C_2-C_4	0.01	~0	0.55%	2.5
C_5^+	36.9	24.7	34.5	51.3
% poids des aromatiques dans C_5^+	81.1	57.9	52.3	61.7
% hydrogène total dans les hydrocarbures	48.6±2.6	48.9±1.5	52.5±3.6	58.7±3.9

Tableau XLVIII : Essais de conversion du méthanol couplée à la réaction du gaz à l'eau sur deux catalyseurs Fe + Pd/H-ZSM-5 préparés par adsorption en phase gazeuse.

d) Catalyseurs Fe + Pd/H-ZSM-5

Au tableau XLVII, on compare les résultats des essais 22 et 20 effectués avec deux catalyseurs sur fer avec ceux de l'essai 27 pour un catalyseur au palladium et avec ceux de l'essai 31 où le catalyseur était GL2-107, contenant 1.93% de fer et 3.45% de palladium et préparé par la méthode de calcination. Le catalyseur mixte donne relativement pas de composition du méthanol. La faible proportion de l'eau obtenue par transformation du méthanol et la forte proportion des hydrocarbures par rapport à la répartition (54 et 46% environ) habituelle en MTG indique qu'une partie des hycrocarbures sont formés par hydrogénation du CO. De plus beaucoup d'hydrogène est aussi formé par réaction du gaz à l'eau qui peut ainsi participer à cette hydrogénation. Le résultat net est qu'une fraction importante de tout l'hydrogène qui n'est apporté au système que par le méthanol est récupérée sous forme d'hydrocarbures. En effet, alors que pour les essais 22, 20 et 27 le pourcentage total de l'hydrogène retrouvé dans les hydrocarbures demeure voisin de la valeur de 50% correspondant au MTG, avec le catalyseur mixte au cours de l'essai 31, ce pourcentage atteint 75.5%. Ceci indique bien que, alors qu'avec le fer, le CO n'est employé que pour la réaction du gaz à l'eau (essais 22 et 20) avec le palladium, cette réaction ne se fait presque pas de sorte que l'hydrogène est éliminé sous forme d'eau. Avec le catalyseur mixte, la réaction du gaz à l'eau a lieu et l'hydrogène molé-

culaire produit est réutilisé pour former d'autres hydrocarbures par hydrogénation du CO.

Les essais 41 à 44 ont été effectués avec les catalyseurs mixtes GL2-149A et GL2-149C tous deux produits par la méthode d'adsorption en phase vapeur. L'essai 41 pour lequel le pourcentage de RGE est voisin de 60% correspondrait à une surface de fer mais l'absence d'hydrogénation supplémentaire du CO suggère que le prétraitement n'aurait peut-être pas suffi à réduire le palladium superficiel. En conséquence on a cherché à améliorer le prétraitement réducteur avec les essais 42 et 43. Malgré une amélioration de l'activité en réaction du gaz à l'eau, le catalyseur semble incapable de réutiliser l'hydrogène retrouvé dans les hydrocarbures demeure très voisin de 50%. Au cours de l'essai 44, l'activité en RGE demeure très élevée et le pourcentage de l'hydrogène dans les hydrocarbures est nettement plus élevé atteignant près de 59%.

Ici encore on observe donc des différences très importantes dans les activités catalytiques des catalyseurs mixtes Fe + Pd/ZSM-5 selon la méthode de préparation, selon les teneurs dans les deux métaux et à un degré moindre selon le prétraitement.

Ces différences de comportement catalytique ne pourront véritablement être rationalisées que lorsque nous aurons pu effectuer une étude ESCA complète de ces catalyseurs.

CONCLUSIONS

Dans le cadre de ce travail, trois méthodes de préparation des dépôts d'oxydes sur une zéolithe utilisant des complexes du métal, ont été essayées. La première méthode ou méthode du reflux dans un solvant s'est avérée tout à fait inappropriée, ne permettant que le dépôt de quantités minimes de l'élément métallique. Ces essais ont été effectués en utilisant trois complexes du fer, le fer pentacarbonyle, le ferrocène et le picrate de ferrocenium.

La seconde technique ou méthode de calcination permet de déposer des quantités de métal bien supérieures. Cependant, dans le cas où le composé organométallique est volatile à la température de calcination (par exemple dans le cas du ferrocène) la quantité de métal déposée ne peut dépasser une certaine limite en une seule opération de dépôt. Cette limite dépend à la fois du rapport Si/Al de la zéolithe et de sa granulométrie. Quand, comme c'est le cas avec le dibenzoylferrocène, le composé organométallique n'est pas volatile, la quasi totalité de l'élément métallique introduit est retrouvée sous forme déposée sur le catalyseur.

Enfin la troisième méthode désignée comme la méthode d'adsorption en phase vapeur est une méthode plus élaborée qui permet un rendement de dépôt élevé quel que soit le complexe organométallique considéré.

Ces méthodes ont été successivement employées pour la préparation d'un nombre important de catalyseurs, au total 142 catalyseurs. La plupart de ces préparations comporte un seul élément métallique parmi les métaux suivants: Fe, Ru, Pd, Rh, Co et Mo. Quelques préparations ont également permis de tester l'applicabilité de la méthode à des dépôts binaires tels que Fe + Pd, Ru + Pd, Co + Mo, Fe + Rh et Ru + Rh.

Des moyens considérables ont été développés pour la caractérisation de ces catalyseurs. Toutes les préparations ont fait l'objet d'une analyse élémentaire. Nous avons développé et publié l'utilisation de la technique d'analyse des émissions X et γ induites par les protons (PIXGE) pour l'analyse élémentaire des zéolithes (voir référence A-5). Cette technique a été utilisée pour la caractérisation des échantillons de zéolithe ZSM-5 employés comme support de catalyseurs. Pour l'analyse de la teneur en élément métallique déposé, nous avons employé alternativement les analyses par absorption atomique ou par fluorescence-X.

La diffraction des rayons-X a également été employée pour caractériser la structure cristalline des supports et des phase supportées. Dans le cas des supports cette technique permet de vérifier que la zéolithe préparée est bien une zéolithe ZSM-5 et de plus elle permet une détermination de la cristallinité de ces échantillons. Nos supports ont, de manière générale, une cristallinité voisine de 100%. Ce n'est que dans le cas de quelques préparations pour lesquelles nous avons tenté de substituer totalement ou partiellement du fer à l'aluminium de la ZSM-5 que des cristallinités plus faibles (de l'ordre de 50 à 70%) ont été trouvées.

Dans le cas des dépôts calcinés, la diffraction des rayons-X permet de distinguer la présence d'oxydes tels que Fe_2O_3, RuO_2 ou PdO à la surface des dépôts. Lorsque les raies de ces oxydes sont absentes on peut en déduire que les particules d'oxydes ont des tailles inférieures à 50 Å. Lorsque ces particules ont des tailles comprises entre 50

et 300 Å, les raies d'oxydes apparaissent comme élargies et la mesure de cet élargissement permet le calcul d'une dimension moyenne.

La spectrométrie infrarouge de la pyridine adsorbée est une technique spécialement utile pour caractériser l'acidité du type de catalyseurs étudié dans ce travail. Elle a été appliquée systématiquement à la détermination quantitative de la concentration des sites acides de Bronsted non échangés par interaction avec des cations du métal déposé. Ces données se sont avérées très précieuses pour comparer entre elles des séries de catalyseurs correspondant à des métaux différents ou à des méthodes différentes de préparation. Ainsi deux séries de catalyseurs au fer préparées par la méthode de calcination à l'aide d'une part de ferrocène et d'autre part de dibenzoylferrocène, ont montré que l'échange avec des ions Fe^{2+} était beaucoup plus complet dans le premier cas (figure 9). Cela indique par conséquent que la pénétration du fer dans les pores de la zéolithe est plus difficile lorsque le composé organométallique comporte de gros substituants et ne peut par conséquent pas diffuser librement à l'intérieur de ces pores. Des conclusions analogues ont pu être tirées de la comparaison de résultats en infrarouge de pyridine adsorbée pour quatre séries de catalyseurs au ruthenium préparées par la méthode d'adsorption en phase gazeuse (AOPG) en utilisant le ruthenocène, le dimethylruthenocène, le diphenylruthenocène et le dibenzoylruthenocène (figure 10). On remarque en effet que le pourcentage des sites acides convertis est en général plus élevé avec le ruthenocène qu'avec les divers ruthénocènes substitués. On remarque aussi que les courbes indiquent une diminution initiale de ce pourcentage avec la teneur

en ruthenium. Ceci correspondant vraisemblablement à la création de bouchons de ruthenium déposé à l'intérieur des pores de la zéolithe. L'importance de ces bouchons augmente avec la teneur en ruthenium et ils constituent un obstacle à la diffusion de l'organométallique vers l'intérieur (voir aussi référence A-2). Une conséquence pratique de ces observations est que lorsque l'on voudra préparer par la méthode AOPG des catalyseurs présentant une forte concentration de cations en position de substitution des protons, on devra travailler avec des teneurs en ruthenium total aussi faibles que possible. Il serait d'ailleurs intéressant d'étudier plus à fond ce phénomène aux faibles teneurs.

La spectroscopie des photoélectrons s'est également avérée une technique très utile pour la caractérisation des solides produits. L'interprétation des données sur les énergies de liaison n'est cependant pas très facile. Ce n'est que dans le cas du fer que l'ESCA a permis d'identifier positivement les ions échangés avec les sites acides comme des ions Fe^{2+}. Ces données permettent également d'identifier une partie des difficultés d'interprétation puisque par rapport au Fe (III) présent dans l'oxyde de fer, le Fe (II) devrait présenter une énergie de liaison plus petite d'environ 1 eV. Cependant du fait du caractère entièrement ionique de la liaison du Fe^{2+} avec le réseau, cette énergie de liaison est augmentée de sorte que les énergies de liaison du Fe^{2+} cationique et du Fe (III) dans Fe_2O_3 sont quasiment identiques (voir références A-3 et A-6).

Dans le cas du ruthénium, la détermination de l'état de valence des cations substitués n'est pas possible. Les spectres ESCA indiquent la présence d'une pellicule de ruthénium métallique Ru^0 qui semble se former systématiquement sur tous les oxydes de ruthénium calcinés. Ce phénomène intrigant a été discuté en détail dans la référence A-2.

Cependant nous avons trouvé que l'analyse des rapports d'intensité ESCA peut également être d'une grande utilité pour caractériser la dispersion de la phase supportée. Ainsi par exemple, les résultats rapportés à la figure 14 indiquent que lorsque le fer est déposé par la méthode de calcination aux faibles teneurs en fer et tant que le catalyseur se situe sur la partie initiale croissante des courbes de figure 1, la dispersion du fer à la surface externe des particules de zéolithe est très élevée. Cette dispersion diminue progressivement pour les catalyseurs préparés avec les concentrations cibles plus élevées, un tel phénomène n'est pas observé lorsque le catalyseur est préparé avec le dibenzoylferrocène, où la dispersion est toujours faible, ce qui est en accord avec les résultats de diffraction des rayons-X présentés à la figure 2.

Nous avons présenté et discuté un nouveau modèle mathématique qui tient compte d'un phénomène très présent dans les catalyseurs discutés ici, à savoir la ségrégation superficielle (référence A-4). Ce modèle utilise les données expérimentales sur les rapports d'intensité ESCA et les données quantitatives sur l'infrarouge de pyridine adsorbée pour estimer les proportions et les dimensions moyennes de cristallites

déposés d'une part à la surface externe des particules du support et d'autre part celles déposés dans les pores. Ce modèle devrait s'avérer spécialement utile pour tous catalyseurs déposés sur des zéolithes.

Un programme extensif d'essais catalytiques a aussi été réalisé pour une sélection des catalyseurs préparés.

Ce programme comprend trois types d'essais correspondant respectivement aux réactions de conversion du méthanol (MTG), de conversion du gaz de synthèse (Fischer-Tropsch) et de réaction du méthanol avec le monoxyde de carbone.

Les résultats obtenus pour la conversion du méthanol à 400°C sur les catalyseurs au fer indiquent que le seul rôle du fer est de diminuer l'acidité de la zéolithe et donc l'activité MTG du catalyseur. On peut en arriver à cette conclusion en comparant les données expérimentales pour la proposition des oléfines dans la fraction C_2-C_4 dans une expérience standard.

Dans le cas des catalyseurs au fer, cette proportion est corrélée avec la concentration des sites acides de Bronsted, et la même corrélation est obtenue avec des zéolithes synthétisées avec des rapports Si/Al variables.

Par contre pour les catalyseurs au palladium et au ruthénium, les fractions d'oléfines dans les C_2-C_4 sont beaucoup plus faibles que celles prédites par la corrélation de sorte que l'on peut en conclure que les oxydes de palladium et de ruthénium supportés ont un effet différent de celui du fer. Il semble que ces phases puissent favoriser d'une part une légère décomposition du méthanol et d'autre part l'hydrogénation des petites oléfines par l'hydrogène ainsi produit et également

produit par la réaction en gaz à l'eau entre le CO provenant de la décomposition du CH_3OH et l'eau provenant de sa déshydratation.

Les essais portant sur la conversion du gaz de synthèse ont permis de montrer qu'il est tout à fait possible de coupler un catalyseur Fischer-Tropsch avec la zéolithe ZSM-5 et d'obtenir ainsi un catalyseur résistant à la désactivation et capable de produire un mélange d'hydrocarbures dont la taille est limitée à C_{10}. Avec le fer, on observe une augmentation progressive de l'activité pour la réaction du gaz à l'eau lorsque la température augmente de 300 à 400°C. On observe aussi une activité de méthanation très élevée dont nous pensons qu'elle doit être associée à la grande dispersion du fer sur les catalyseurs produits par la méthode de calcination.

Comparé au fer, le ruthénium semble aussi actif pour la conversion du gaz de synthèse et maintenir une production d'hydrocarbures plus élevée à 400°C. Par contre, il semble moins actif pour les réactions du gaz à l'eau et il produit des quantités importantes de méthane.

Le palladium pour sa part donne des activités très faibles pour la conversion du gaz de synthèse même à haute température.

Le catalyseur au rhodium semble intermédiaire dans son comportement entre le fer et le ruthénium donnant à 400°C des conversions du gaz de synthèse intermédiaires et une bonne activité en réaction du gaz à l'eau. De plus, ce catalyseur donne beaucoup moins de méthane que les catalyseurs précédents.

Plusieurs essais de ce type ont également été faits avec des catalyseurs mixtes Fe + Pd/ZSM-5. Dans ce cas, il semble que les résultats obtenus dépendent beaucoup de la technique utilisée pour leur préparation. Le catalyseur GL2-107 préparé par la méthode de calcination donne des résultats spécialement intéressants: une conversion élevée du gaz de synthèse, une très

forte activité pour la réaction du gaz à l'eau et relativement peu de méthane (essai 30). Les catalyseurs GL2-149A et GL2-149B ont été préparés par la méthode d'adsorption en phase gazeuse. Le catalyseur GL2-149A donne à 400°C des résultats analogues à ceux obtenus avec le fer (comparer l'essai no 37 avec les essais 3 et 4). Par contre, le catalyseur GL2-149B qui contient pourtant deux fois plus de fer que l'échantillon GL2-149A est deux fois moins actif pour la conversion du gaz de synthèse (essai 40). La distribution des hydrocarbures produits est également très différente. Ces différences entre les trois catalyseurs mixtes étudiés sont vraisemblablement associées à des différences dans la structure du dépôt. On conçoit par exemple que si le palladium est entièrement recouvert par le fer ou doit observer les propriétés catalytiques du fer. De même si la dispersion d'un oxyde est affectée par la présence de l'autre, le comportement catalytique peut être modifié.

Il est également possible que la méthode d'adsorption en phase vapeur favorise un mélange plus intime des deux constituants et même l'apparition de solutions solides d'oxydes.

Des essais de conversion de méthanol en présence de CO ont été effectués avec des catalyseurs au fer (tableau XLIV), au ruthénium (tableau XLV), au palladium (tableau XLVI) et quelques catalyseurs mixtes Fe + Pd/ZSM-5 (tableau XLVII et XLVIII). Avec les catalyseurs au fer on observe d'une part une activité assez importante pour la décomposition du méthanol. Une telle activité n'est pas observée pour les essais de conversion du méthanol en absence de CO sur les mêmes catalyseurs. Cette différence pourrait être due à la présence d'espèces réduites produites soient par action du CO pendant l'essai, soit par le prétraitement réducteur par CO. D'autre part on observe une activité vis-à-vis de la réaction du gaz

à l'eau qui semble bien corrélée avec la concentration des cations Fe^{2+} dans les pores. Cette corrélation est très intéressante car elle laisse supposer que ces cations sont les sites actifs dans la réaction du gaz à l'eau. Cette question mériterait d'être étudiée plus à fond car il serait alors pensable de préparer des catalyseurs non seulement actifs mais également très résistants à la désactivation pour la réaction du gaz à l'eau. Il est sûrement significatif que les catalyseurs commerciaux comportent la magnétite Fe_3O_4 qui contient effectivement du fer à l'état d'oxydation (II).

Les distributions des hydrocarbures formés lors de ces essais sont légèrement différentes de celles produites soit dans la conversion MTG soit dans un blanc en présence de CO sur la zéolithe support (essais 19 et 18). On observe d'une part une augmentation de la formation de méthane. D'autre part on observe une augmentation de la fraction oléfines dans les C_2-C_4 ainsi qu'une augmentation de la fraction C_5^+.

Enfin, en ce qui concerne la production d'hydrocarbures, la répartition en masse entre les hydrocarbures et l'eau (incluant celle déterminée expérimentalement et celle consommée pour la réaction en gaz à l'eau) demeure très proche de la valeur théorique de 43.7 à 56.3% que l'on peut calculer pour le MTG. (Ce calcul doit être fait après avoir tenu compte de la proportion de méthanol décomposé). Ceci indique que très peu d'hydrocarbures sont produits par hydrogénation du CO. Cette proposition peut d'ailleurs être vérifée par un calcul de fraction de l'hydrogène total que l'on retrouve dans les hydrocarbures. Ces calculs ont été présentés dans la référence A-1. Ils montrent que la proportion de l'hydrogène total présent dans les hydrocarbures demeure très voisine de 50% qui est la valeur théorique correspondant à la déshydratation du méthanol. En conséquence, on peut dire que

dans ces essais le rôle du CO est essentiellement de participer à la réaction du gaz à l'eau. L'hydrogène moléculaire ainsi produit n'est pas réutilisé, ni par hydrogénation de CO, ni par hydrogénation des oléfines.

Avec les catalyseurs au ruthénium on observe très peu de changements par rapport au blanc effectué sur la zéolithe support (essai 18). La décomposition du méthanol demeure peu importante de même que la réaction du gaz à l'eau. Relativement peu d'hydrogène est donc libéré sous forme moléculaire de sorte que la quantité totale et la distribution des hydrocarbures sont très peu affectées.

Avec les catalyseurs au palladium le pourcentage de décomposition du méthanol demeure aussi faible. De même le pourcentage de réaction de gaz à l'eau est assez petit, excepté pour l'essai 29 où le palladium ne subit pas de traitement réducteur où il atteint 15.7%. Il est intéressant de noter que dans ces conditions le catalyseur semble permettre une hydrogénation additionnelle puisque 58.4% (voir référence A-1, tableau 9) de l'hydrogène total est présent dans les hydrocarbures. Cette quantité n'est pas spectaculairement supérieure aux 50% correspondant au MTG, mais étant donné la proportion relativement faible de l'hydrogène libéré par la réaction du gaz à l'eau elle indique que le palladium non réduit serait un excellent catalyseur d'hydrogénation.

Suite à ces observations, il était naturel, en dépit du fait que le contrat ne prévoyait pas l'étude de catalyseurs mixtes, d'étudier les propriétés d'un catalyseur combinant les propriétés du fer (forte activité en réaction du gaz à l'eau) et du palladium (forte activité en hydrogénation). Il fut donc décidé d'étudier quelques catalyseurs mixtes Fe + Pd/H-ZSM-5. Un premier essai (essai 31, tableau XLVII) a été effectué avec un catalyseur préparé par la méthode de calcination. Cet essai est extrêmement encourageant car il montre que ce catalyseur mixte est capable d'effectuer à la fois une

conversion importante de l'eau par la réaction du gaz à l'eau et de faciliter l'hydrogénation. En effet d'une part plus de 75% de l'hydrogène, qui n'est apporté que par le méthanol, est finalement retrouvé dans les hydrocarbures. On vérifie de plus que les produits comportent un pourcentage important d'hydrocarbures, bien en excès de ce qui pourrait être produit en utilisant seulement le carbone du méthanol. Il faut donc conclure que des hydrocarbures sont également formés par hydrogénation du CO, une réaction qui n'a pas lieu lorsque le palladium est le seul catalyseur. Le rôle du palladium pourrait donc être de favoriser la formation d'hydrogène atomique qui par spillover pourrait faciliter l'hydrogénation d'intermédiaires formés à partir du CO sur le fer. Des essais effectués avec deux autres catalyseurs Fe + Pd/ZSM-5 préparés par la technique de l'adsorption en phase gazeuse n'ont cependant pas donné des résultats aussi satisfaisants (tableau XLVIII, essais 41 à 44). Tout au plus avec le catalyseur GL2-149C atteint-on un pourcentage d'hydrogène dans les hydrocarbures voisin de 59%.

Ces quelques résultats préliminaires indiquent cependant qu'il serait important de poursuivre les travaux sur les catalyseurs mixtes afin de comprendre quelles différences dans la nature du catalyseur découlent de la différence entre les méthodes de préparation et comment ces différences peuvent affecter les propriétés catalytiques observées.

Il deviendra alors très certainement possible d'optimiser le catalyseur Fe + Pd/ZSM-5 afin d'obtenir des résultats encore meilleurs que ceux déjà très prometteurs obtenus avec le catalyseur GL2-107.

Bibliographie

1. Gabelica, Z., Blom, N., Derouane, E.G., Applied Catal. (1983), 5, 227.
2. Gabelica, Z., Gilson, J.P., Nagy, J.B., Derouane, E.G., Calorim.
3. Argauer, R.J., Landolt, G.R., U.S.P. 3,702,886.
4. Wu, E.L., Lawton, S.L., Olson, D.H., Rohrman, Jr., A.C., Kokotailo, G.T., J. Phys. Chem. (1979), 83 (21), 2777.
5. Erdem, A., Sand, L.B., J. Catal. (1979), 60, 241.
6. Hughes, A.E., Wilshier, K.G., Sexton, B.A., Smart, P., J. Catal (1983), 80, 221.
7. Beauchamp, A.L., Notes de laboratoire, cours 2280, Université de Montréal, 1979.
8. Canonne, P., Foscolos, G., Harder, R., Jour. Organometal. Chem., 178, 331 (1979).
9. Rosenblum, M., Woodward, R.B., J. Am. Chem. Soc., 80, 5443 (1958).
10. Inorganic Synthesis, 19, 220-223 (1979).
11. Pertici, P., Vitulli, G., J. Chem. Soc. Dalton, 1961 (1980).
12. Hofer, O., Schlögl, K., J. Organometal. Chem., 13, 443 (1968).
13. Oberkirch, W., Dissertation, Technische Hochschole Aachen (1963).
14. Pauson, P.L., J. Am. Chem. Soc. 76, 2187-91, 1954.
15. Szöghy, I.M., Poliquin, C., X-Ray Spectrometry, 10 (2), 69 (1981).
16. Szöghy, I.M., X-Ray Spectrometry, 10 (4), 171 (1981).
17. Breck, D.W., "Zeolite Molecular Sieve: Structure, Chemistry and Use", J. Wiley & Sons, N.Y. (1974).
18. Ward, J.W., dans "Zeolite Chemistry and Catalysis" (Rabo, J.A. (ed)), ACS Monograph, 171, Ch III (1976).
19. Vedrine, J.C., Auroux, A., Gilson, J.P., Van Hoof, J.H.C., Van Den Berg, J.P., Wolthuizen, J., J. Catal., 59, 248.
20. Babu, G.P., Hegde, S.G., Kulkarni, S.B., Ratnasami, P., J. Catal, 81, 471 (1983).
21. Nahar-Ahmed, S., "Report on Infra-Red Investigation of Adsorbed Pyridine to Characterize the Acid Sites of Metal Loaded Zeolites", Rapport interne (1984).
22. Rhee, K.M., Brown, F.R., Finseth, D.H., Stencel, J.M., Zeolites, 3, 344 (1983).

23. Rhee, K.H., Rao, V.U.S., Stencel, J.M., Melson, G.A., Crawford, J.E., Zeolites, 3, 337 (1983).

24. Schwartz, J.A., J. Vac. Sci. Technol., 12 (1), 321 (1975).

25. Lefrançois, M., Malbois, G., J. Catal., 20, 350 (1971).

26. Stencel, J.M., Rao, V.U.S., Diehl, J.R., Rhee, K.H., Dhere, A.G., De Angelis, R.J., J. Catal., 84, 109 (1983).

27. Lemay, G., Kaliaguine, S., Adnot, A., Nahar, S., Cozak, D., Monnier, J., Can. J. Chem., accepted.

28. Derouane, E.G., Nagy, J.B., Dejaifve, P., Van Hoof, J.H.C., Spekman, B.P., Vedrine, J.C., Naccache, C., J. Catal., 53, 40 (1978).

29. Dry, M.E., dans "Catalysis: Science and Technology" (Anderson, J.R. & Boudart, M. (eds)), Vol 1, p. 159, Spring-Verlag, Berlin (1981).

30. Dietz, W.A., J. Gas Chromat., 68 (1967).

31. Chang, C.D., Silvestri, A.J., J. Catal., 47, 249 (1977).

32. Naccache, C., Actos de 9^{o} Simp. Ibero-Americano de Catal., Vol. 1, 132 (1984).

33. Derouane, E.G., dans "Zeolites: Science and Technology", Ribeiro F.R. et al (eds), NATO Adv. Sci. Inst. Ser., Ser. E., 80, 515, M. Nijhoff, La Hague (1984).

34. Chang, C.D., Catal. Rev.-Sci. Eng., 25, 1 (1983).

35. Derouane, E.G., Vedrine, J.C., J. Molec. Catal., 8, 479 (1980).

36. Haag, W.O., Lago, R.M., Rodewald, P.G., J. Molec. Catal., 17, 161 (1982).

37. Dessau, R.M., Lapierre, R.B., J. Catal., 78, 136 (1982).

38. Mole, T., J. Catal., 84, 423 (1983).

39. Mole, T., Bett, G., Seddon, D., J. Catal., 84, 435 (1983).

40. Chang, C.D., Chu, C.T.-W., Socha, R.F., J. Catal., 86, 289 (1984).

41. Borade, R.B., Hegde, S.G., Kulkarni, S.B., Ratnasamy, P., Appl. Catal., 13, 27 (1984).

42. Anderson, J.R., Foger, K., Mole, T., Rajadhyaksha, R.A., Sanders, J.V., J. Catal., 58, 114 (1979).

43. Topse, N., Pedersen, K., Derouane, E.G., J. Catal., 70, 41 (1981).

44. Balkrishan, I., Rao, B.S., Hedge, S.G., Kotasthane, A.N., Kulkarni, S.B., Ratnaswamy, P., J. Molecular Catal., 17, 261 (1982).

45. Choudhary, V.S., Nayak, V.S., Zeolites, 5, 15 (1985).

46. Choudhary, V.R., Sansare, S.D., Appl. Catal., 10 (2), 147 (1984).

47. Chang, C.D., Lang. W.H., Smith, R.L., J. Catal., 56, 169 (1979).

48. Caesar, P.D., Brennan, J.A., Garwood, W.E., Ciric, J., J. Catal, 56, 271 (1979).

49. Chang, C.D., Lang. W.H., Silvestri, A.J., J. Catal., 56 268 (1979).

50. Rao, V.U.S., Gormley, R.J., Schehl, R.R., Rhee, K.H., Chi, R.D.H., Pantages, G., Proc. Symp. Catal. Conv. Synth. Gas Alcohols Chem. 1983, 151, Plenum, N.Y. (1984).

51. Stencel, J.M., Diehl, J.R., Douglas, L.J., Spitler, C.A., Crawford, J.E., Melson, G.A., Golloids & Surf., 4, 331, (1982).

52. Anderson, R.B., "The Fischer-Tropsch Synthesis", 301 p., Academic Press, N.Y. (1984).

53. Van Den Berg, J.P., Wolthuizen, J.P., Clague, A.D.H., Hays, G.R., Huis, R., Van Hooff, J.H.C., J. Catal., 80, 130 (1983).

54. Van Den Berg, J.P., Wolthuizen, J.P., Van Hooff, J.H.C., J. Catal., 80, 139 (1983).

55. Vedrine, J.C., Dejaifve, P., Garbowski, E.D., dans "Catalysis by Zeolites" (Imelik B. et al (eds)), Stud. Surf. Sci. Catal., 5, 29, Elsevier Sci. Pub., Amsterdam (1980).

56. Garwood, W.E., dans "Intrazeolite Chemistry" (Stucky, G.D. et Dwyer, F.G. (eds)), ACS Symp. Ser., 218, 383 (1983).

57. Jacobs, P.A., Van Wouwe, D., J. Molec. Catal., 17, 145 (1982).

58. Dixit, R.S., Tavlarides, L.L., I.E.C., Process Des. Dev., 22, 1 (1983).

59. Jacobs, P.A., Verdonck, J., Nijs, R., Uytterhoeven, J.B., dans "Hydrocarbon Synthesis from Carbon Monoxide and Hydrogen" (Kugler E.L. (ed)), Adv. Chem. Ser., 178, 15 (1979).

60. Bell, A.T., Catal. Rev.-Sci. Eng., 23 (1 & 2), 203 (1981).

61. Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, G.C.A., "Chemistry of Catalytic Processes", Ch. I, Mc Graw-Hill Co, N.Y. (1979).

62. Chen, N.Y., Gorring, R.L., Ireland, H.R., Stein, T.R., Oil & Gas J., 75 (23), 165 (1977).

63. Smith, K.W., Starr, W.C., Chen. N.Y., Oil & Gas J., 78 (21), 75 (1980).

64. Wang, O., Chen. T.S., Chao, K.J., Tsai, T.C., J. Catal., 60, 140 (1979).

65. Poutsma, M.L., Elek, L.F., Ibarbia, D.A., Risch, A.P., Rabo, J.A., J. Catal., 52, 157 (1978).

66. Czanderna, A.W., "Methods and Phenomena 1: Methods of Surface Science Analysis", 117 Elsevier Sc. Pub., Amsterdam (1975).

67. Kim, K.S., Winograd, N., J. Catal., 35, 66 (1974).

68. Vedrine, J.C., Dufaux, M., Naccache, C., Imelik, B., J.C.S. Faraday Trans. 1, 74 (2), 440 (1978).

69. Pedersen, L.A., Lunsford, J.H., J. Catal. 61, 39 (1980).

70. Minachev, Kh.M., Antoshin, G.V., Shpiro, E.S., Kin. Katal., 23 (6), 1157 (1982).

71. Kim, K.S., Winograd, N., Surf. Sci. 43, 625 (1974).

72. Mc Intyre, N.S., Zetaruk, D.G., Anal. Chem. 49 (11), 1521 (1977).

73. Brundle, C.R., Chuang, T.J., Wandelt, K., Surf. Sci. 68, 459 (1977).

74. Delannay, F., "Characterization of Heterogeneous Catalysts", Chemical Industries 15, 225, M. Dekker, N.Y. (1984).

75. Seah, M.P., Analysis 9, (5), 171 (1981).

76. Mamba, S., Yashima, T., J. Catal. 81, 485 (1983).

77. Allen, G.C., Curtis, M.T., Hooper, A.J., Tucker, P.M., J.C.S., Dalton, 1525 (1974).

78. Asami, K., Mashimoto, K., Shimodaira, S., Corrosion Sci. 16, 35 (1976).

79. Mikusik, P., Juska, T., Novakova, J., Kubelkova, L., Wichterlova, B., J.C.S., Faraday Trans. 1, 77, 1179 (1981).

80. Novakova, J., Kubelkova, L., Wichterlova, B., Juska, T., Dolejsek, Z., Zeolites 2, 17 (1982).

81. Misono, M., Nozana, Y., Yoneda, Y., Proc. 7th Int. Cong. Catal., Tokyo, 386 (1980).

82. Reymond, J.P., Meriaudeau, P., Teichner, S.J., J. Catal. 75, 39 (1982).

83. Wachs, I.E., Dwyer, D.E., Iglesia, E., Appl. Catal. 12, (2), 201 (1984).

84. Kishi, I., Oheada, K., Ikeda, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 34 (1973).

85. Fleisch, T.H., Hicks, R.F., Bell. A.T., J. Catal. 87, 388 (1984).

86. Saha, N.C., Wolf, E.E., Appl. Catal., 13, 101 (1984).

87. Fajula, F., Anthony, R.G., Lunsford, J.H., J. Catal. 73, 237 (1982).

88. Kim, K.S., Gossmann, A.F., Winograd, N., Analyt. Chem. 46, 197 (1974).

89. Folkesson, B., Acta Chem. Scandinavica 27, 287 (1973).

90. Budge, J.R., Lucke, B.F., Scott, J.P., Gates, B.C., Proc. 8th Int. Cong. Catal., Berlin, Vol. V, 89 (1984).

Les références additionnelles suivantes, citées dans l'introduction de ce rapport, doivent être considérées comme des annexes et elles sont citées dans le texte en utilisant les numéros de référence suivants:

A-1 A. Mahay, F. Simard, G. Lemay, A. Adnot, S. Nahar and S. Kaliaguine, "New Deoxygenation catalysts supported on H-ZSM-5". Proceedings, CANMET contractor's meeting, Toronto, Nov. 1985.

A-2 G. Lemay, S. Kaliaguine, A. Adnot, S. Nahar, D. Cozak and J. Monnier, "Synthesis of some ring-substituted ruthenocenes and their use in the preparation of Ru/ZSM-5 catalysts". Accepted for publication, Can. J. Chem.

A-3 A. Mahay, G. Lemay, A. Adnot, I.M. Szöghy and S. Kaliaguine, "Deoxygenation of methanol with carbon monoxyde over Fe/ZSM-5 catalysts". Submitted, J. Catalysis.

A-4 S. Kaliaguine, A. Adnot and G. Lemay, "A model for the quantitative analysis of ESCA intensity ratios for supported catalysis with partial segregation". Sera soumis sous peu.

A-5 J.M. Szöghy, A. Mahay, S. Kaliaguine, "Elemental analysis of zeolites by PIXGE". Zeolites 6, 39 (1986).

A-6 A. Mahay, "Développement de catalyseurs de type métal/H-ZSM-5 pour la valorisation des produits obtenus du bois par pyrolyse ou gazéification". Thèse de doctorat, Université Laval, 1986.

APPENDICE A

On trouvera au tableau A-1 quelques résultats obtenus après le premier dépôt du rapport pour quelques catalyseurs et aussi pour quelques-unes des zéolithes utilisées comme support.

Tableau A-1. Résultats d'infrarouge de pyridine adsorbée

Catalyseur		ν_{Br} cm^{-1}	ν_L cm^{-1}	ν_{OH} cm^{-1}	A_B/A_L	L/mu	B/mu
GL2-115	4.0% Rh	1540	1450	--	0.928	0.725	1.009
GL2-158A	1% Fe 4% Rh	1539	1444	3710	1.078	0.688	1.113
GL2-181D	1% Co 4% Mo	1541	1448	3695	0.527	0.813	0.644
GL2-169	(Si/Al=41)	1540	1444	3730	2.538	0.391	1.488
GL2-136	(Si/Al=38)	1540	1445	3738	1.521	0.582	1.327
ADZ-43	(Si/Al=84)	1540	1446	3685	0.45	0.422	0.285
GL2-76	(Si/Al=700)	1540	1442	3664	0.731	0.0442	0.0485
GL2-107	1.9% Fe 3.4% Pd	1535	1445	3710	0.294	1.008	0.447
GL2-149A	0.9% Fe 3.6% Pd	1532	1443	3705	0.323	1.002	0.486
GL2-149B	1.8% Fe 3.2% Pd	1530	1445	3710	0.180	1.097	0.297
GL2-149C	3.6% Fe 0.8% Pd	1532	1448	3705	0.217	1.071	0.348
ADZ-44	(Si/Al=38)				2.5	0.428	1.604

APPENDICE B

Dans les tableaux constituant cet appendice, on trouvera les résultats de divers essais catalytiques effectués après le premier dépôt du rapport.

Tableau B-1. Résultats de tests MTG

(conditions: 400°C, 30 cc/min H_e, WHSV 1.7 h^{-1})

No expérience	45	46	47	48	49
Catalyseur	GL2-76 (Si/Al = 700)	ADZ-43 (Si/Al = 84)	GL2-115 4.0% Rh	GL2-115 4.0% Rh	GL2-181D 1-4 Co-Mo
Prétraitement	calc.	calc.	calc.	calc.	calc.
Pression PSiA	30-32	32-33	38-39	38-40	35,52
Méthanol g.	2.74	2.74	2.75	2.80	2.74
Distribution des produits % poids					
(CO + H_2) calc.	2.0	0	0	0	3.0
H_2O expt + H_{20} RGE	55.1	54.0	53.8	54.0	56.7
% RGE	0.14%	0.18%	0	0	0
Hydrocarbures	42.9	46.0	46.2	46.0	40.3
Distribution hydrocarbures					
CH_4	0.6	0.7	0.7	0.7	1.1
C_2 - C_4	57.1	54.8	48.3	49.2	22.1
% oléfines dans C_2-C_4	66.4	36.2	45	44.8	9.0
C_5^+	42.3	44.5	51	50.1	77.3
% aromatiques dans C_5^+	34.5	58.3	53.7	57.8	41.3
% H dans hydrocarbures	51	55.6	54.2	52.6	46.2

Tableau B-2. Résultats d'essais Fischer-Tropsch

(H_2/CO = 1, prétraitement dans H_2 à 450°C)

Essai No	50	51	52	53	54	55
Catalyseur	GL2-158A 1-4 Fe-Rh			GL2-181D 1-4 Co-Mo		
GHSV h^{-1}	1800	1800	1800	1800	1800	1800
Pression PSiA	299-310	298-305	297-303	300-306	297-304	302-309
Température °C	250	300	400	250	300	400
Prétraitement	red.	red.	red.	red.	red.	red.
Conversion CO%	4.6	40.1	98.3	8.7	23.9	63.7
Conversion H_2%	17.1	84.8	98.6	9.0	17.6	55.5
Conversion CO + H_2%	10.9	62.5	98.5	8.9	20.8	59.6
Distribution des produits, % poids						
CO_2	0.9	14.9	70.9	63.5	68.0	70.1
H_2O	72.2	46.1	2.3	4.5	2.0	3.0
Hydrocarbures	26.9	39	26.8	32	30.0	26.9
Distribution des hydrocarbures						
CH_4	28.7	58	78.2	43.0	23.8	43.0
C_2-C_4	18.2	17.2	17.6	28.9	34.3	47.3
% oléfines C_2-C_4	15.7	3.3	0	1.6	1.4	0.6
C_5^+	53.1	24.8	3.8	28.1	41.5	9.7
% aromatiques C_5^+	86.0	75.9	59.0	45.5	56.0	60.0

Tableau B-3. Résultats d'essais CH_3OH + CO

(conditions: 400°C, WHSV 1.7 h^{-1}, 30 cc/min CO)

Essai No	56	57	58
Catalyseur	GL2-115 4.0% Rh	GL2-158A (1-4) Fe-Rh	GL2-181D (1-4) Co-Mo
Pression PSiA	300	300	300
Methanol injecté	2.67	2.72	2.74
Prétraitement	CO, 300°C, 16h	CO, 300°C, 16h	CO, 300°C, 14h
Distribution des produits, % poids			
$(CO + H_2)_{calc.}$	7.1	0	0
$H_2O_{expt} + H_{20}$ RGE	48.5	54.1	52.5
% RGE	4.3	92.1	93.6
Hydrocarbures	44.4	45.9	47.5
Distribution des hydrocarbures			
CH_4	6.2	49.0	6.5
C_2-C_4	39.9	35.8	49.2
% oléfines dans C_2-C_4	6.4	0.004	0.3
C_5^+	53.9	15.3	35.2
% aromatiques dans C_5^+	57.1	57.4	95.4
% H dans HC	54.9	100.3	60.3

APPENDICE C

Des essais de désoxygénation de deux échantillons fournis par CANMET ont été effectués en présence du catalyseur GL2-149A. Ces échantillons sont désignés comme une naphte de Wilsonville et comme une naphte SBRG. Des essais ont été effectués en présence de CO, d'hydrogène et en présence d'hélium et dans les trois cas des blancs ont été effectués en présence de billes de verre à la place du catalyseur.

Malheureusement, ces essais ont été effectués à un moment où des résultats intéressants avaient été obtenus en présence d'un catalyseur Fe + Pd/ZSM5 préparé pour la méthode de calcination (GL2-107) et où l'on venait de mettre au point la méthode d'adsorption en phase gazeuse.

Il a donc été décidé à l'époque de faire ces essais de désoxygénation en présence d'un catalyseur Fe + Pd/ZSM5 fabriqué par la nouvelle méthode (GL2-149A). Cette décision s'est révélée malencontreuse par la suite car il a été montré subséquemment que le catalyseur GL2-149A est beaucoup moins actif que le catalyseur GL2-107.

Les analyses élémentaires et les analyses chromatographiques effectués à CANMET pour les divers liquides produits au cours de ces essais ont révélées qu'effectivement très peu de désoxygénation y avait été effectuée.